

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 850 637 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
02.06.1999 Bulletin 1999/22

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 7/13**

(21) Numéro de dépôt: **97402848.2**

(22) Date de dépôt: **26.11.1997**

(54) **Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition**

Zusammensetzung zur Oxidationsfärbung von keratinischen Fasern und Färbeverfahren mit dieser Zusammensetzung

Composition for the oxidative dyeing of keratinic fibres and dyeing process using this composition

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorité: **23.12.1996 FR 9615891**

(43) Date de publication de la demande:
01.07.1998 Bulletin 1998/27

(73) Titulaire: **L'OREAL
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Rondeau, Christine
18500 Sartrouville (FR)**

• **Cotteret, Jean
78480 Verneuil Sur Seine (FR)**
• **De La Mettrie, Roland
78110 Le Vesinet (FR)**

(74) Mandataire: **Miszputen, Laurent
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cédex (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 739 622 US-A- 4 025 301

EP 0 850 637 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

5 [0001] La présente invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, en association avec au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, au moins un colorant direct cationique sélectionné et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition. Elle concerne également un kit de coloration pour la préparation d'une telle composition prête à l'emploi.

10 [0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

15 [0003] On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

[0004] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

20 [0005] Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

25 [0006] La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

[0007] Les colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampoings.

30 [0008] La présente invention vise à proposer de nouvelles compositions pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui permettent d'aboutir à des colorations lumineuses présentant de bonnes propriétés de ténacité.

[0009] Ainsi, la demanderesse vient en effet de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures à la fois lumineuses et tenaces en associant :

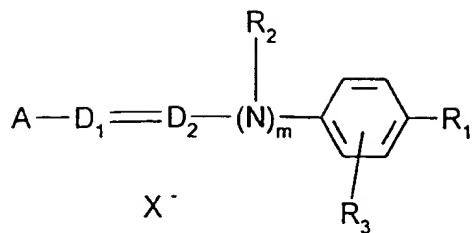
- 35 - au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,
 - au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,
 - au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) ci-après, et
 - au moins un agent oxydant.

40 [0010] L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

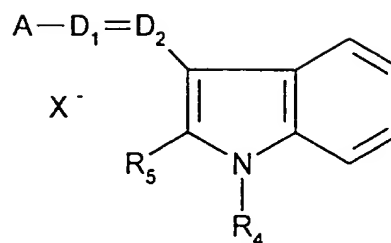
- 45 - au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,
 - au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,
 - au moins un colorant direct cationique choisi parmi :

50 a) les composés de formules (I) et (I') suivantes :

55



(I)



(I')

dans lesquelles :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1-C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,

R_3 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

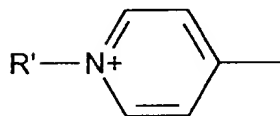
D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement $-CH$,

$m = 0$ ou 1 ,

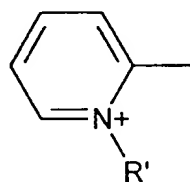
étant entendu que lorsque R_1 représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement $-CH$ et $m = 0$,

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

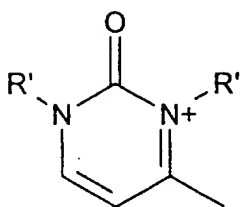
A représente un groupement choisi par les structures A1 à A8 suivantes :



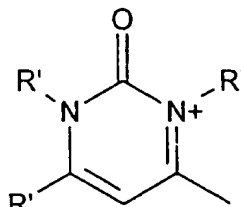
A1



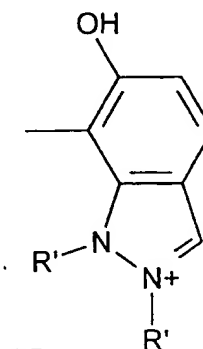
A2



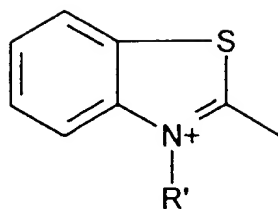
A3



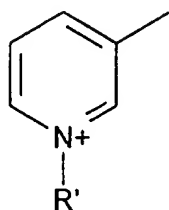
A4



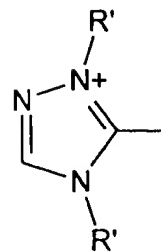
A5



A6

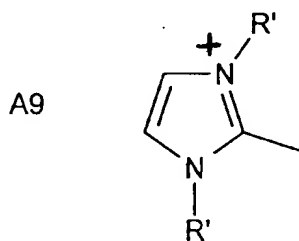


A7



A8

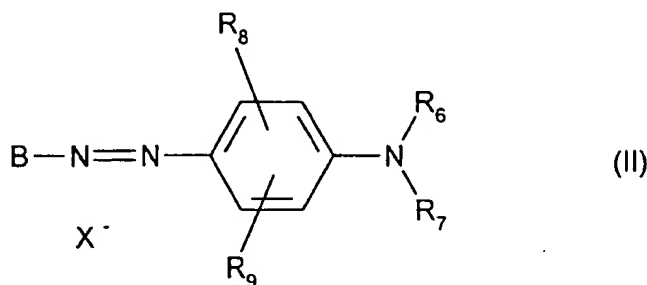
dans lesquels R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;
lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors A peut également désigner un groupement de structure A9 suivante :



A9

dans lequel R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

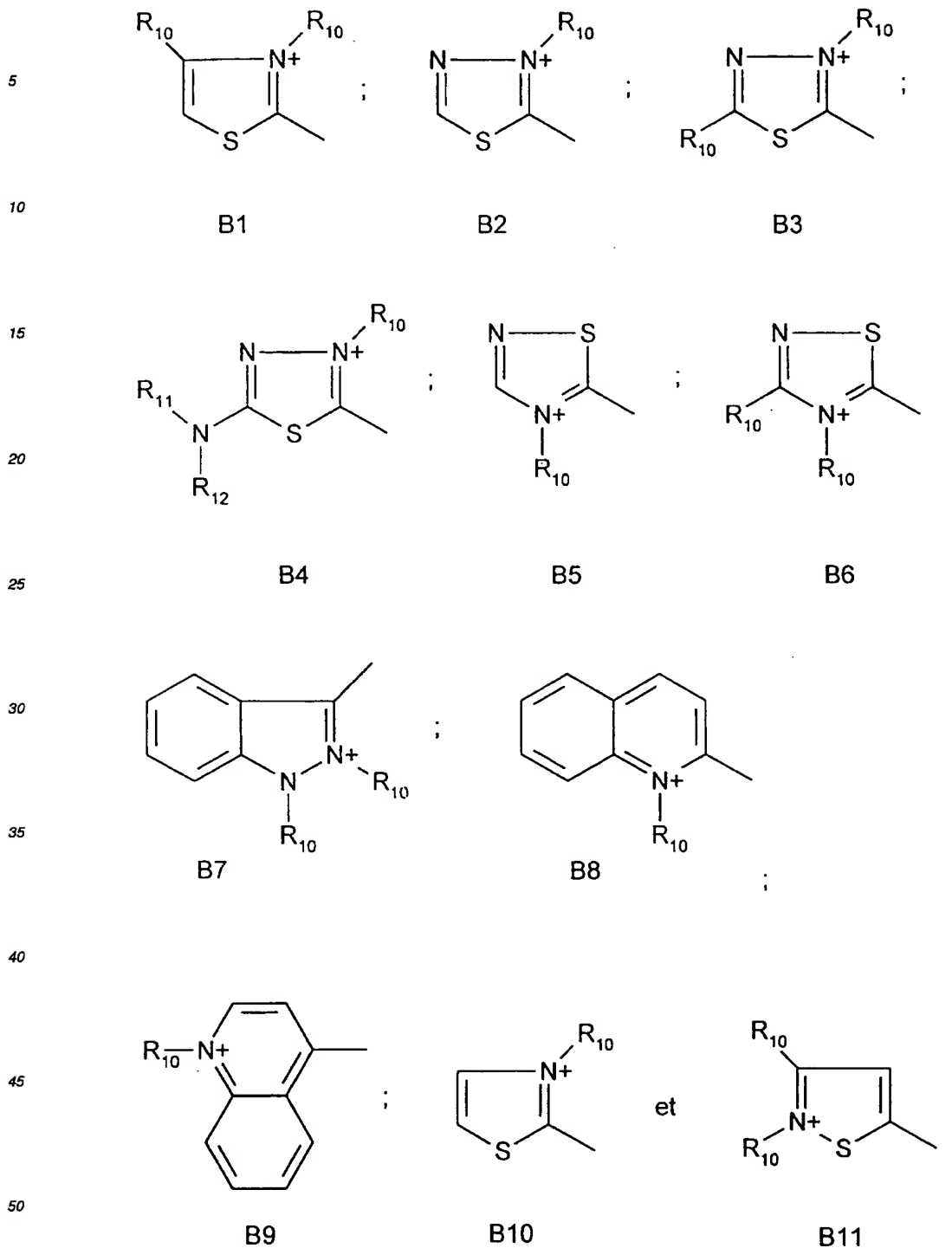
b) les composés de formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

R₆ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,
R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R₆ un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C₁-C₄,
R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un radical -CN,
X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate, B représente un groupement choisi par les structures B1 à B11 suivantes :

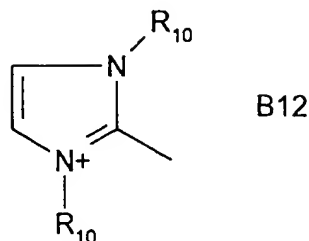


dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

lorsque R_6 et R_7 forment un hétérocycle azoté, ou lorsque R_8 et R_9 représentent simultanément un radical alcoxy en C_1-C_4 , ou lorsque R_7 représente un radical 4'-aminophényle, alors B peut également représenter un groupement de structure B12 suivante :

5

10



dans laquelle R_{10} a la même signification que celle indiquée ci-dessus pour les structures B1 à B11 ; et

15 - au moins un agent oxydant.

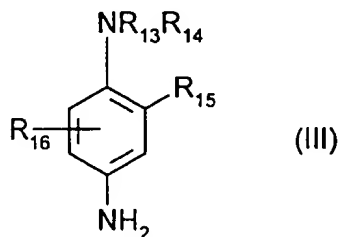
[0011] Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention permettent d'aboutir à des colorations dans des nuances naturelles dorées, cendrées ou nacrées présentant une bonne résistance aux différents traitements que peuvent subir les cheveux et en particulier vis-à-vis des shampooings.

20 [0012] L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

[0013] Les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :

25

30



35

dans laquelle :

40 R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4 .

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 .

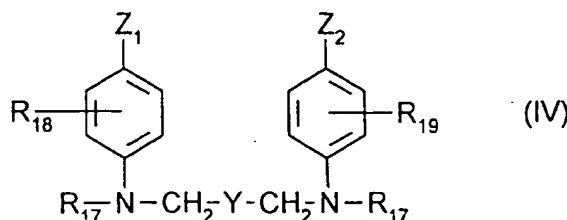
45 R_{15} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 , carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 .

R_{16} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

50 [0014] Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0015] Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0016] Les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

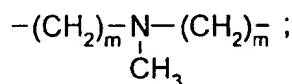
Z₁ et Z₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR₂₀ dans lequel R₂₀ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

R₁₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou aminoalkyle en C₁-C₄ dont le reste amino peut être substitué,

R₁₈ et R₁₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

-(CH₂)_n ; -(CH₂)_m-O-(CH₂)_m ; -(CH₂)_m-CHOH-(CH₂)_m et



dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

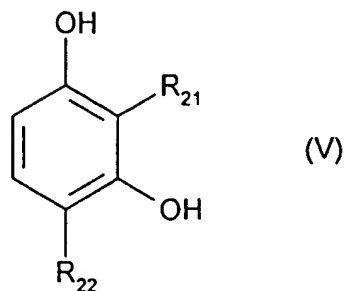
[0017] Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0018] Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (IV), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

[0019] Les méta-diphénols utilisables à titre de coupleur dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont de préférence choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

5

10



dans laquelle :

15

- R_{21} et R_{22} , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

20

[0020] Parmi les méta-diphénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl 1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-chloro 1,3-dihydroxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

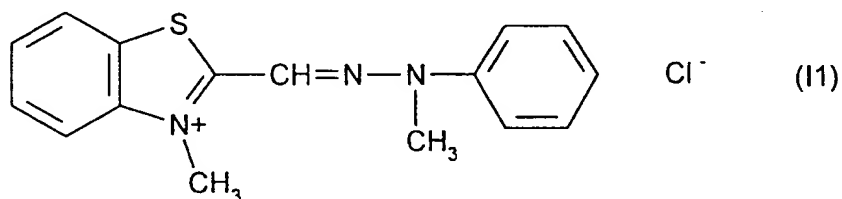
[0021] Les colorants directs cationiques de formule (I), (I') et (II) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

25

[0022] Parmi les colorants directs cationiques de formule (I), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I18) suivantes :

30

35

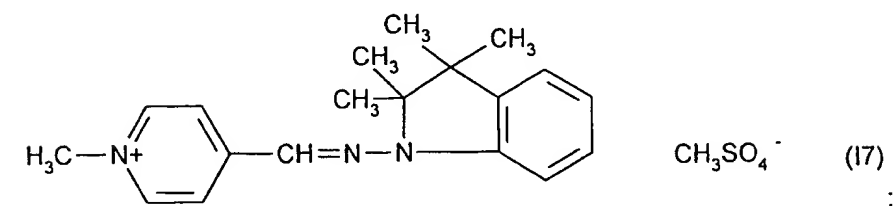
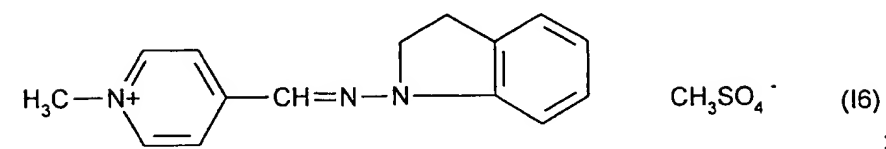
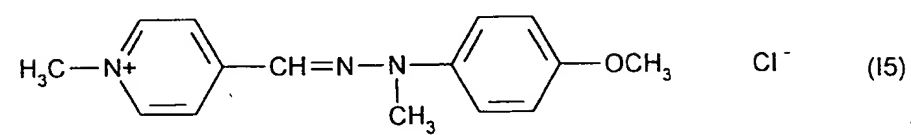
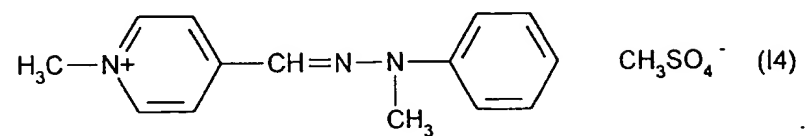
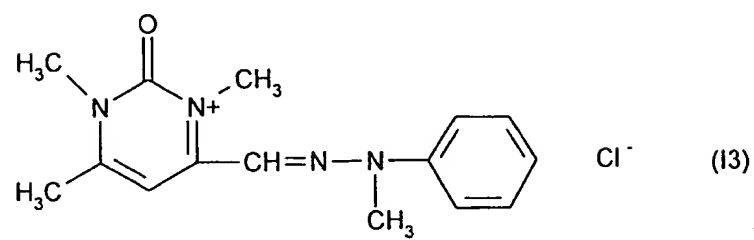
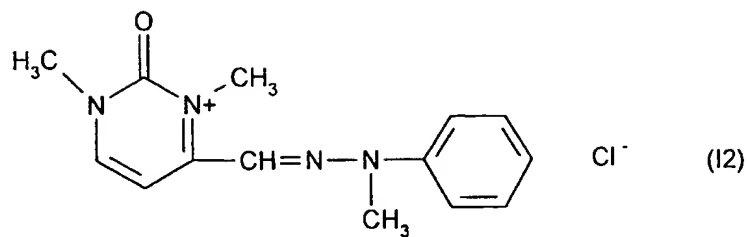


40

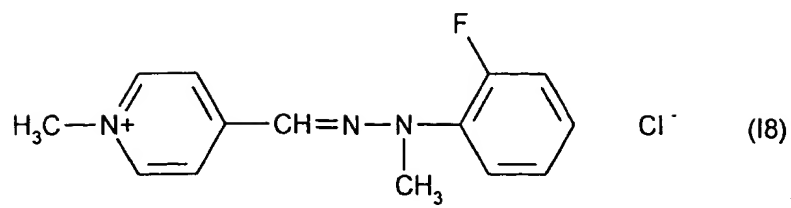
45

50

55

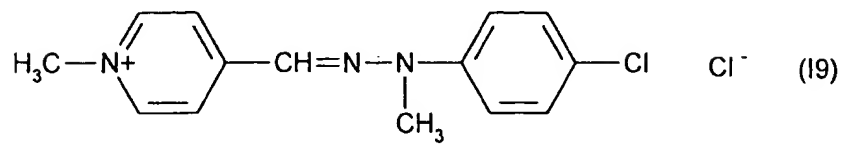


5



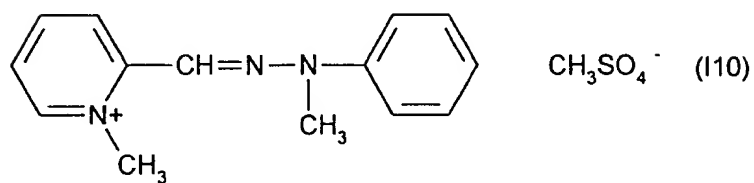
10

15



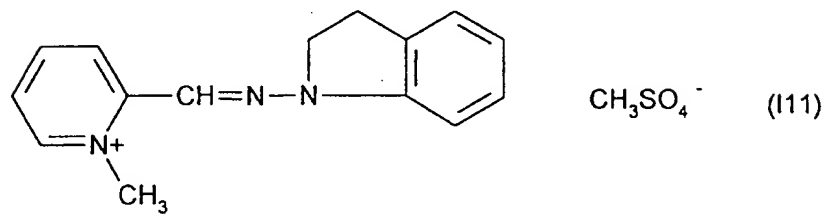
20

25



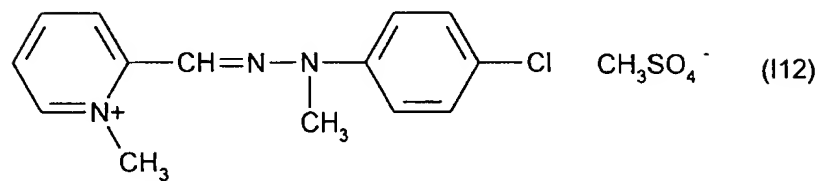
30

35



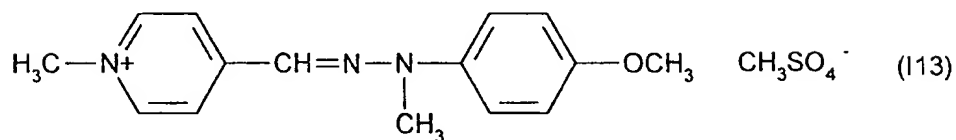
40

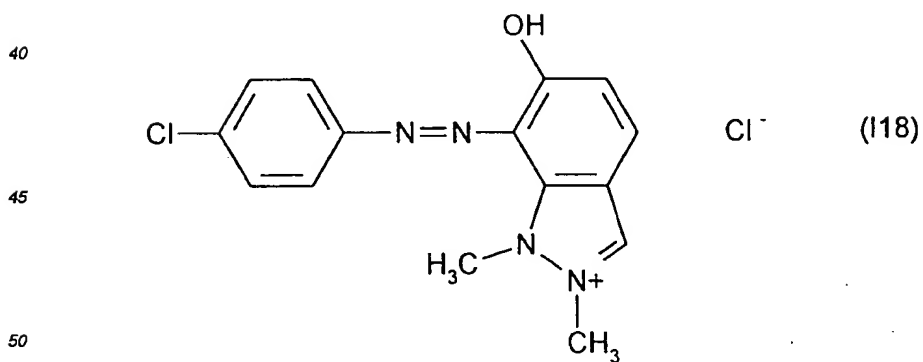
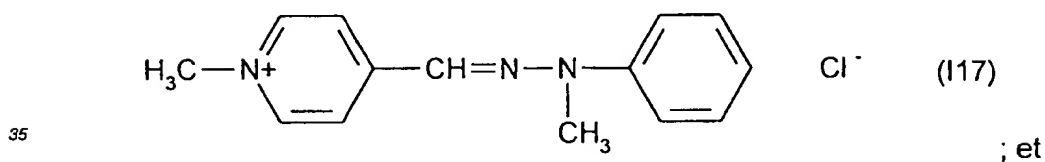
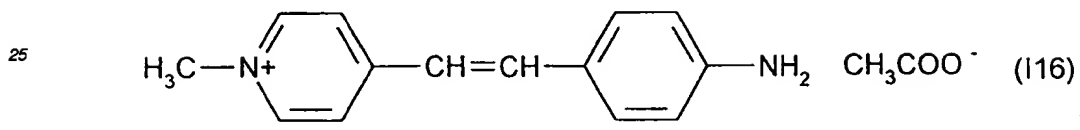
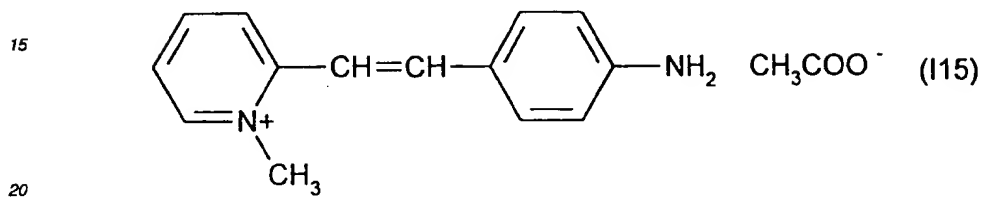
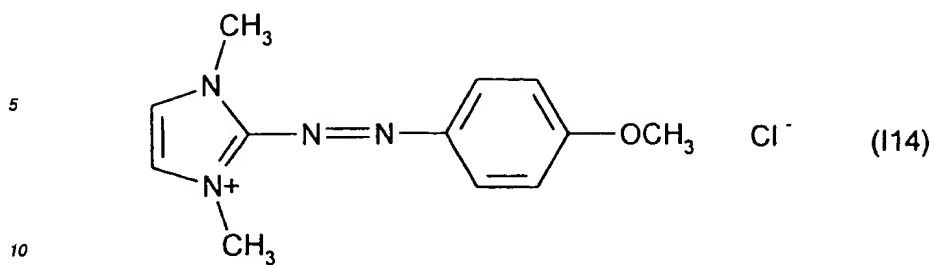
45



50

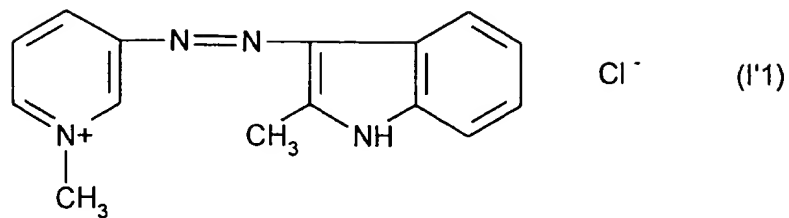
55





55 **[0023]** Parmi les colorants directs cationiques de formule (I'), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I'1) à (I'3) suivantes :

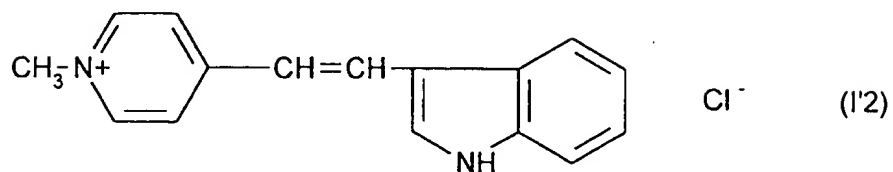
5



10

;

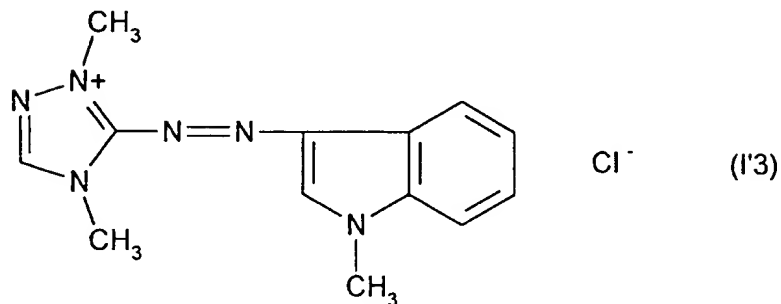
15



; et

20

25



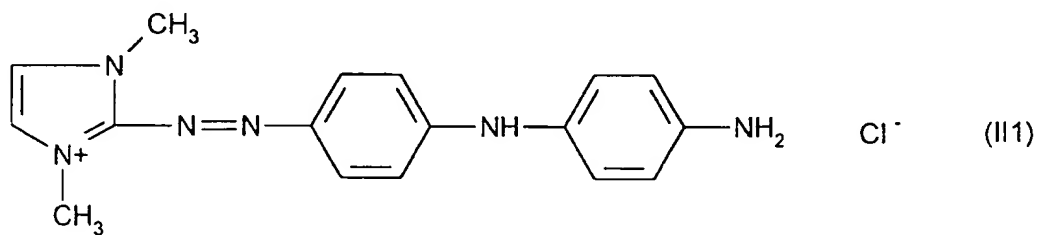
30

35

[0024] Parmi les colorants directs cationiques de formule (II), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II26) suivantes:

40

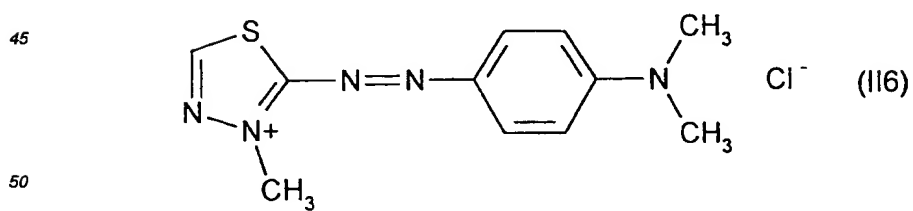
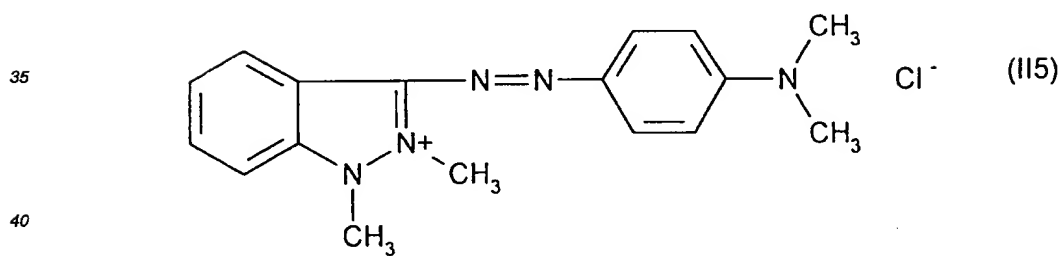
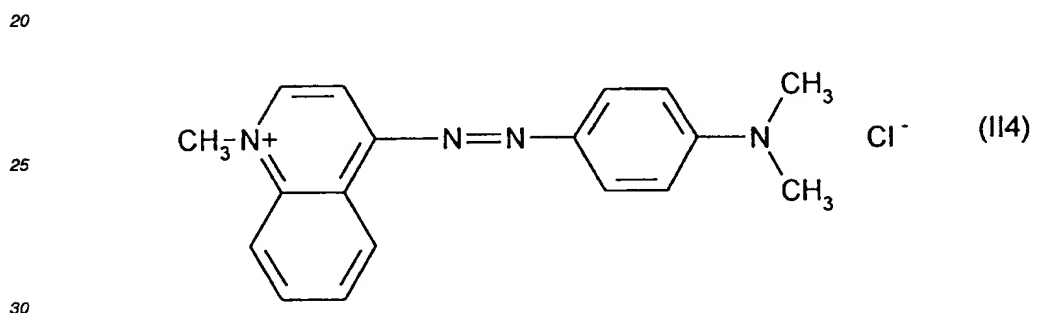
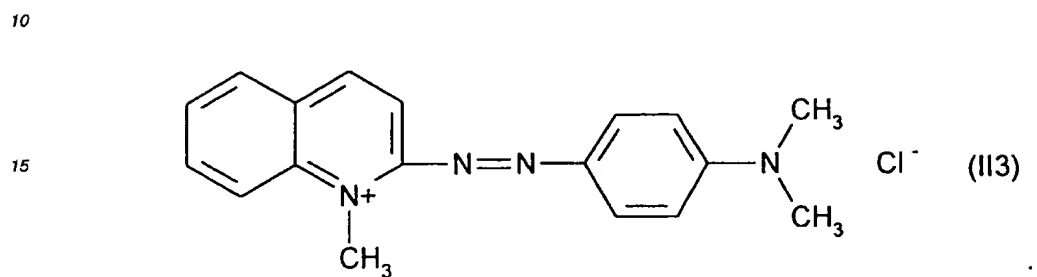
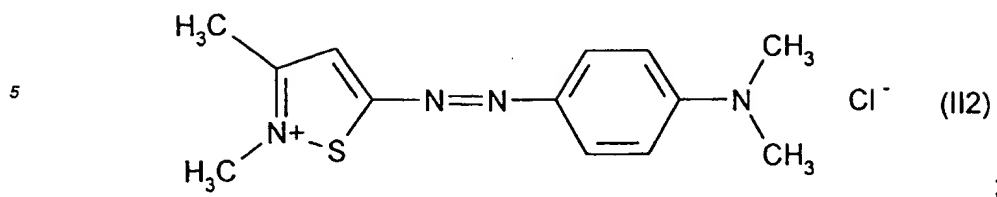
45

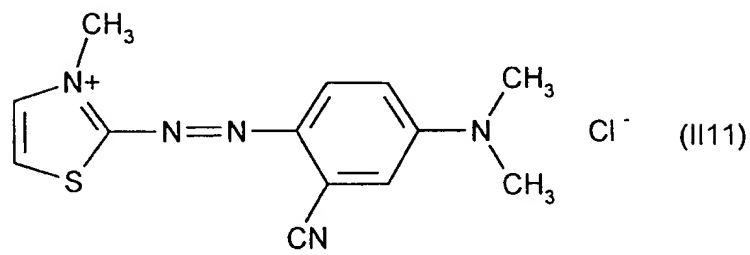
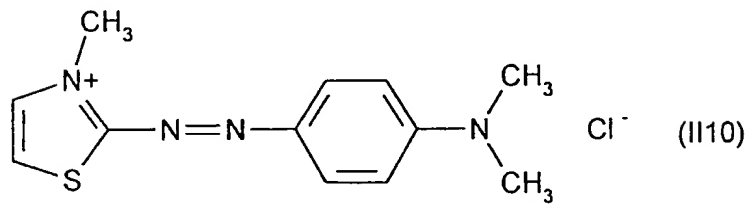
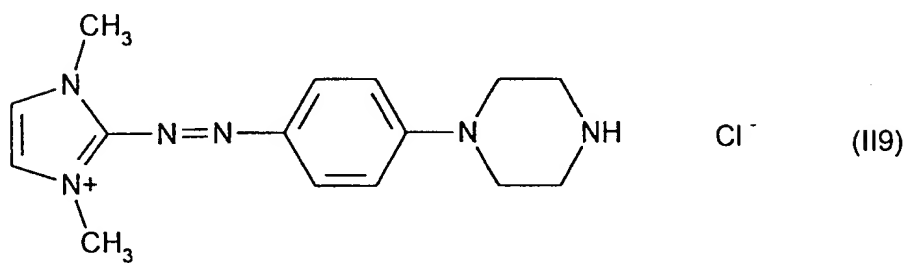
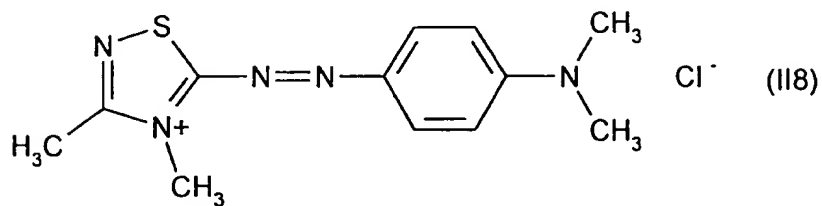
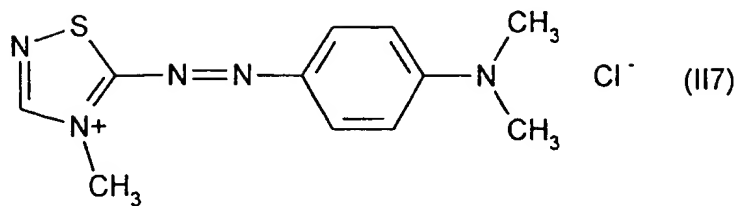


;

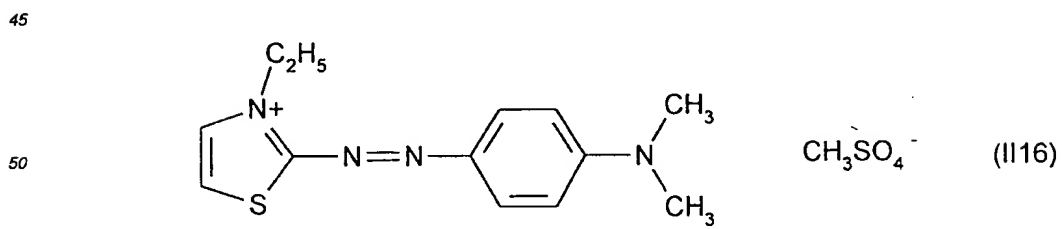
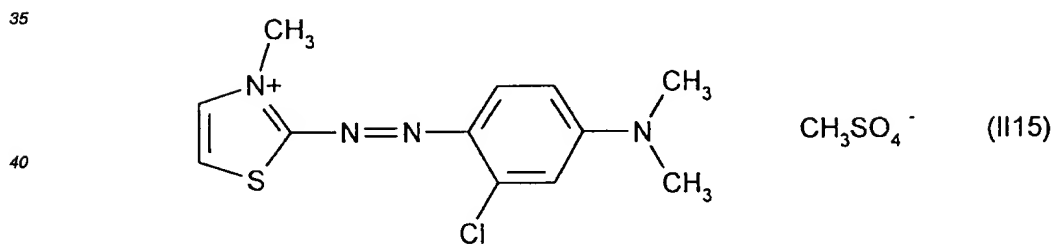
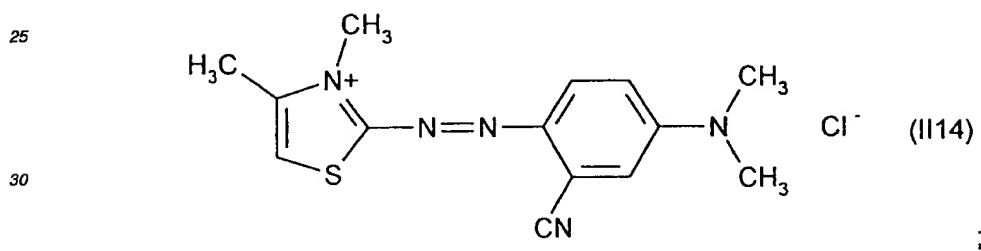
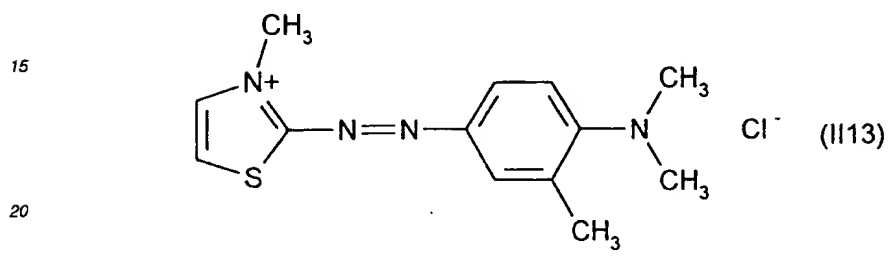
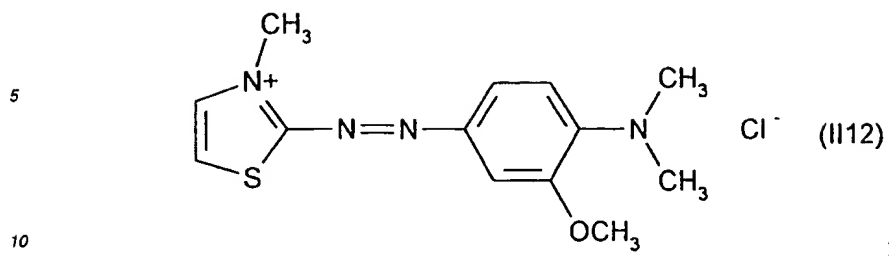
50

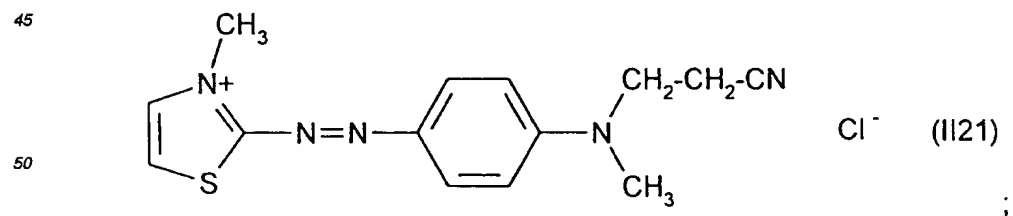
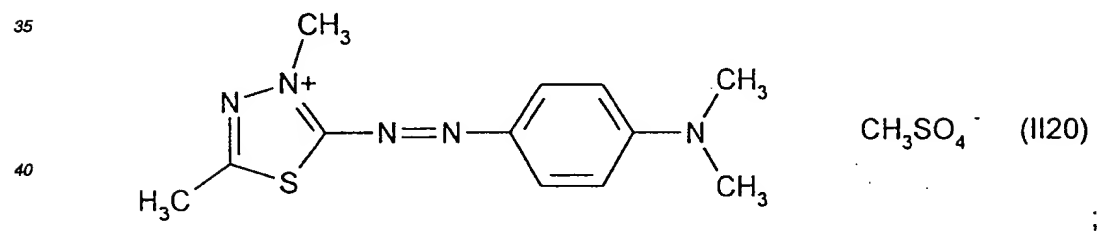
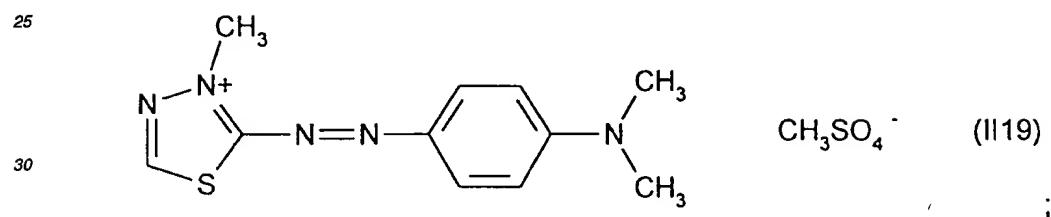
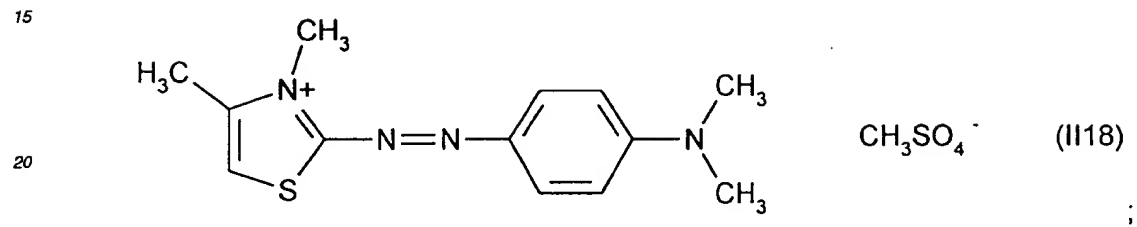
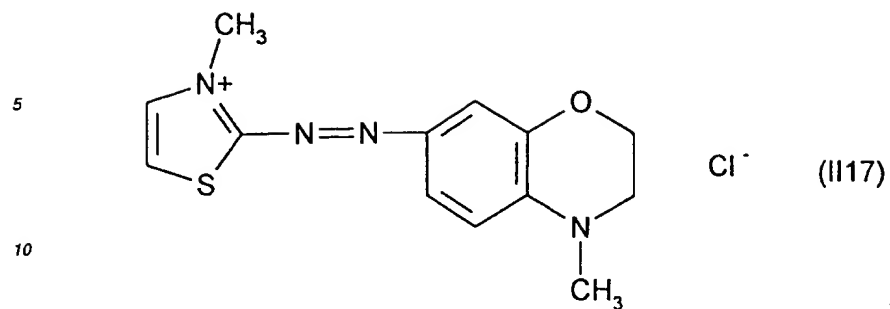
55



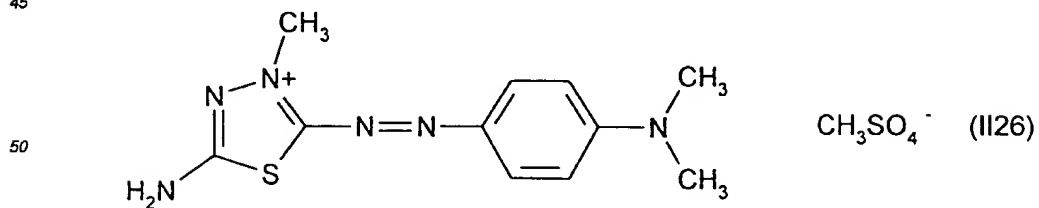
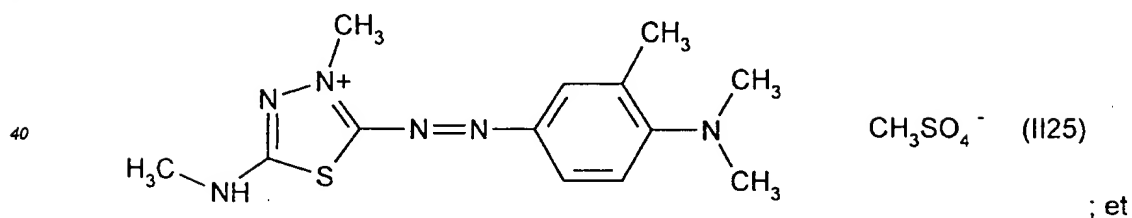
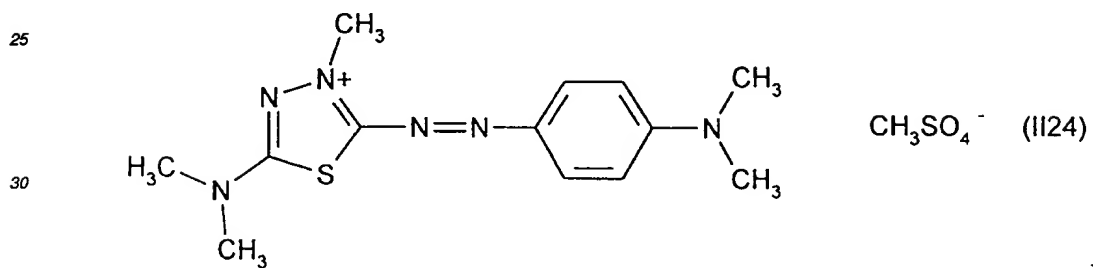
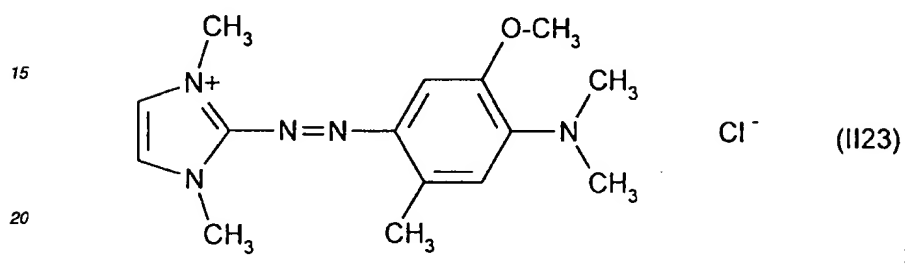
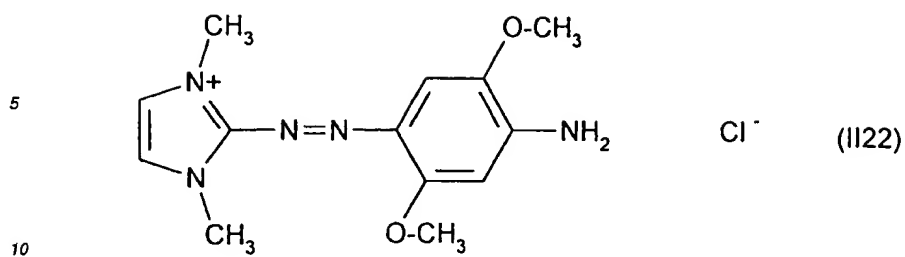


55





55



55

[0025] Parmi les composés particuliers de structures (I1) à (I18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (I4), (I5) et (I13).

[0026] Parmi les composés particuliers de structures (II1) à (II26) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement le composé répondant à la structure (II1).

[0027] Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les carbonates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

5 [0028] L'agent oxydant présent dans la composition tinctoriale est choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés en coloration d'oxydation et de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

10 [0029] Le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) conformes à l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 à 2 % en poids environ de ce poids.

[0030] La ou les bases d'oxydation conformes à l'invention, c'est à dire la ou les paraphénylènediamines de formule (III) et/ou la ou les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,001 à 5 % en poids environ de ce poids.

15 [0031] Le ou les méta-diphénols de formule (V) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

20 [0032] Le pH de la composition tinctoriale telle que définie précédemment est généralement compris entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

[0033] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemples, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25 [0034] Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemples, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₂₃, R₂₄, R₂₅ et R₂₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

40 [0035] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres coupleurs et/ou des colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

[0036] Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

45 [0037] Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

[0038] Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

55 [0039] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés

ci-avant de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0040] Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une

5 teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0041] L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

[0042] Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, et on laisse poser pendant 3 à 40 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on

10 rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.
[0043] Selon une première forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels

15 d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
[0044] Selon une deuxième forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide ; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct

20 cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies précédemment ; et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
[0045] La composition (A') utilisée selon cette deuxième variante du procédé conforme à l'invention, peut éventuellement se présenter sous forme de poudre, le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) conformes à l'invention constituant alors à lui (eux) seul(s) la totalité de ladite composition (A') ou étant éventuellement dispersé(s) dans un excipient pulvérulent organique et/ou minéral.

[0046] Lorsqu'il est présent dans la composition A', l'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétale et est choisi notamment parmi les polymères synthétiques réticulés et non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois et les

35 gommes végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).
[0047] Lorsqu'il est présent dans la composition (A'), l'excipient minéral peut être constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices. Un excipient avantageusement préféré selon l'invention est la sciure de bois.

[0048] La composition (A') en poudre peut encore renfermer des liants ou des produits d'enrobage dans une quantité

40 ne dépassant pas de préférence 3% en poids environ du poids total de ladite composition (A').
[0049] Ces liants sont de préférence choisis parmi les huiles et les corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.

[0050] La composition (A') peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu comme par exemple des polymères cationiques, etc...

45 [0051] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus, un second compartiment éventuel renferme la composition (A') telle que définie ci-dessus lorsqu'elle est présente et un troisième compartiment renferme la composition oxydante (B) telle que définie ci-dessus.
50 Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

[0052] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

55

EXEMPLES 1 et 2

[0053] On a préparé les compositions 1 (A) et 2 (A), conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1 (A)	2 (A)
Paraphénylènediamine	1,0	0,70
1,3-dihydroxy benzène	0,5	0,5
Colorant cationique de structure (II1)	0,25	-
Colorant cationique de structure (I4)	0,20	-
Colorant cationique de structure (I13)	-	0,10
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau q.s.p.	100 g	100 g

(*) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- Alcool oléique 5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g
- Propylèneglycol 3,5 g

	- Alcool éthylique	7,0 g
5	- Dipropylèneglycol	0,5 g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455 g M.A.
10	- Acétate d'ammonium	0,8 g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.
	- Parfum, conservateur	q.s.
15	- Ammoniaque à 20 % de NH_3	10,0 g

20 **[0054]** Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune de ces compositions 1 (A) à 2 (A) avec une quantité égale d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

[0055] Chaque composition résultante (composition prête à l'emploi conforme à l'invention) a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

25 **[0056]** Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

30	EXEMPLE [COMPOSITION]	NUANCE OBTENUE
	1 [1 (A)]	Châtain foncé
	2 [2 (A)]	Châtain

35 **[0057]** Les nuances obtenues ont présenté une très bonne ténacité aux shampooings ultérieurs. Selon une variante de l'invention, les colorants directs cationiques peuvent être incorporés dans les compositions colorantes 1 (A) ou 2 (A) au moment de l'emploi.

40

45

50

55

EXEMPLE 3

On a préparé la composition 3 (A) suivante :

5	- Sulfate de paratoluyènediamine	1,25 g
	- 2-méthyl 1,3-dihydroxybenzène	0,50 g
10	- Support de teinture commun tel que décrit précédemment pour les exemples 1 à 2	(*)
	- Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

On a préparé la composition 3 (A') suivante :

[0059]

25	- Colorant cationique de structure (II1)	1 g
	- Polyammonium quaternaire vendu sous la dénomination commerciale CELQUAT SC-240 par la société National Starch	10 g
30	- Sciure de bois q.s.p.	100 g

[0060] Au moment de l'emploi, on a mélangé une partie en poids de la composition 3 (A) ci-dessus avec 0,1 partie en poids de la composition 3 (A') et avec une partie en poids d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

35 [0061] La composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

[0062] Les cheveux ont été teints dans une nuance châtain cendré nacré résistant très bien aux shampooings ultérieurs.

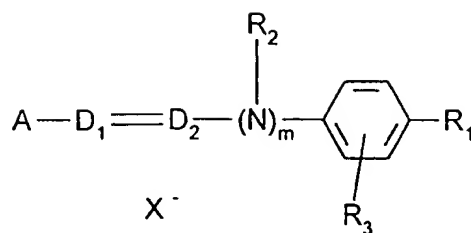
40 Revendications

1. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

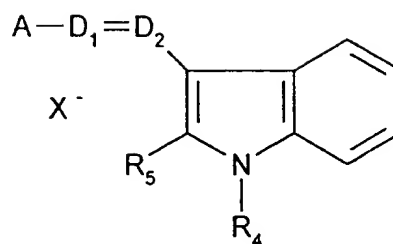
- 45
- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,
 - au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,
 - au moins un colorant direct cationique choisi parmi :

50 a) les composés de formules (I) et (I') suivantes :

55



(I)



(I')

dans lesquelles :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1-C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,

R_3 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

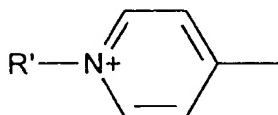
D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

$m = 0$ ou 1 ,

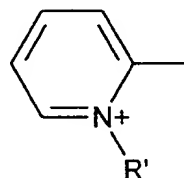
étant entendu que lorsque R_1 représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement -CH et $m = 0$,

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

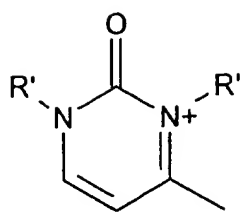
A représente un groupement choisi par les structures A1 à A8 suivantes :



A1

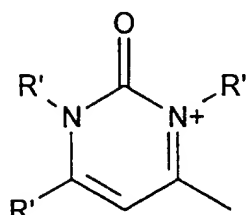


A2



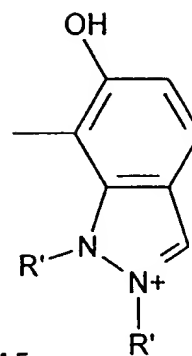
A3

;



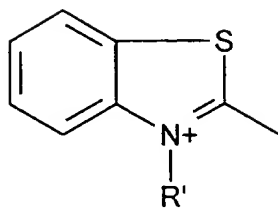
A4

;



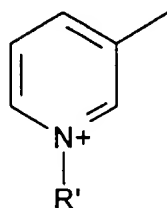
A5

;



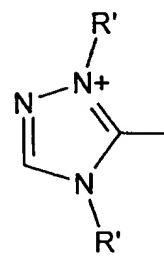
A6

;



A7

et



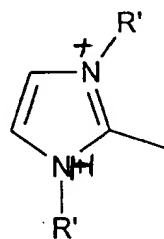
A8

;

dans lesquels R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors A peut également désigner un groupe-
ment de structure A9 suivante :

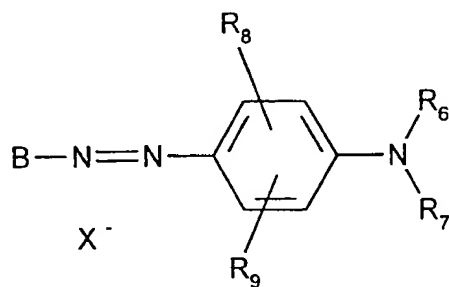
A9



;

dans lequel R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

b) les composés de formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

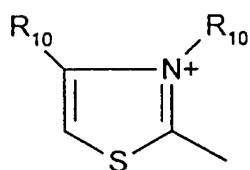
R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R_6 un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 .

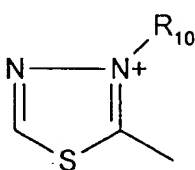
R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un radical -CN,

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

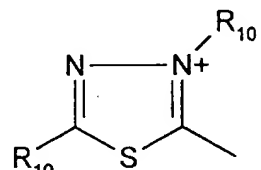
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B11 suivantes :



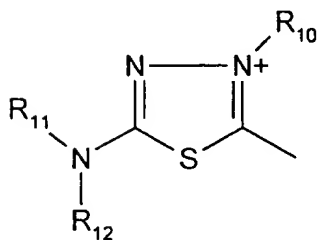
B1



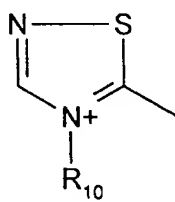
B2



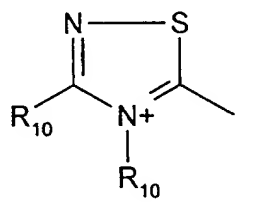
B3



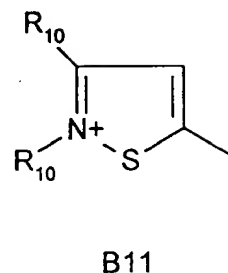
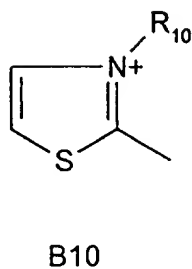
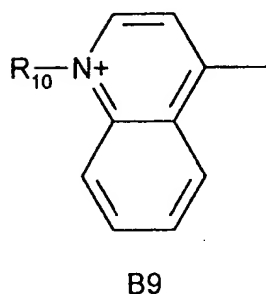
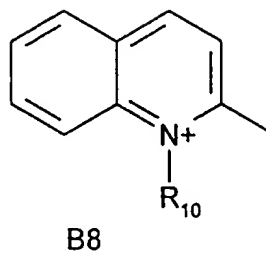
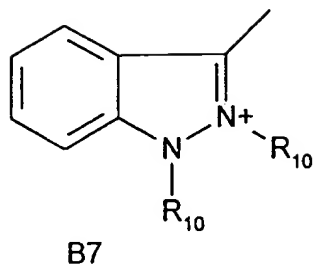
B4



B5

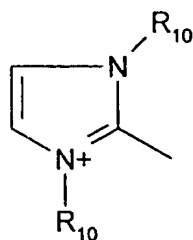


B6



dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

lorsque R_6 et R_7 forment un hétérocycle azoté, ou lorsque R_8 et R_9 représentent simultanément un radical alcoxy en C_1-C_4 , ou lorsque R_7 représente un radical 4'-aminophényle, alors B peut également représenter un groupement de structure B12 suivante :



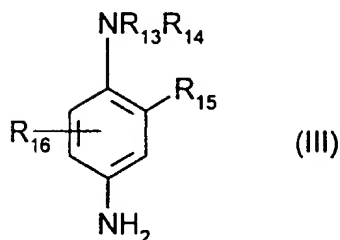
dans laquelle R_{10} a la même signification que celle indiquée ci-dessus pour les structures B1 à B11 ;
et

- au moins un agent oxydant.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :

5

10



dans laquelle :

15

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$.

20

R_{15} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, hydroxyalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, mésylaminoalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, carbamoylaminoalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou acétylaminoalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

R_{16} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

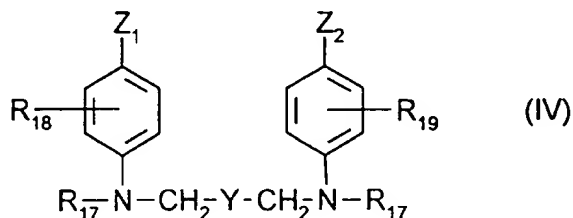
25

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (III) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényle) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

35

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

40



45

dans laquelle :

50

Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{20} dans lequel R_{20} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

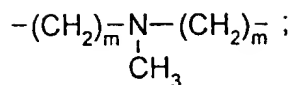
R_{17} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$ ou aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ dont le reste amino peut être substitué,

55

R_{18} et R_{19} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

$\text{-(CH}_2\text{)}_n$; $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-(CH}_2\text{)}_m$; $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CHOH-(CH}_2\text{)}_m$ et



5

dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

10

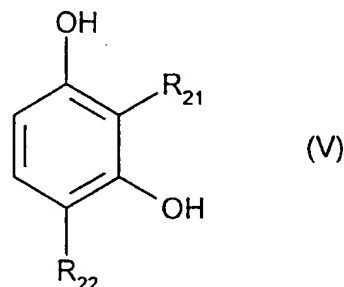
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-diphénols sont choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

20

25



30

dans laquelle :

35

- R₂₁ et R₂₂, identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

40

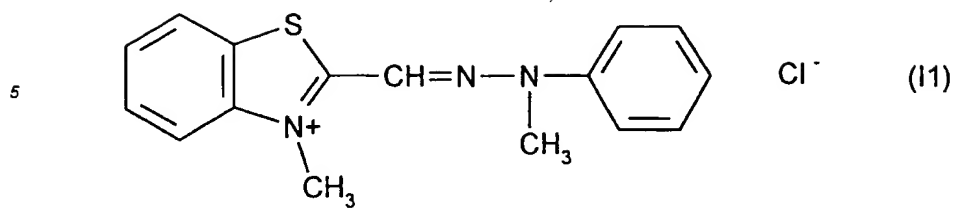
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les méta-diphénols de formule (V) sont choisis parmi le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl 1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-chloro 1,3-dihydroxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

45

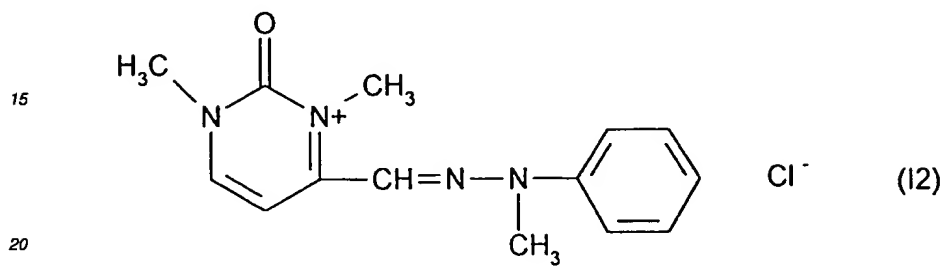
50

55

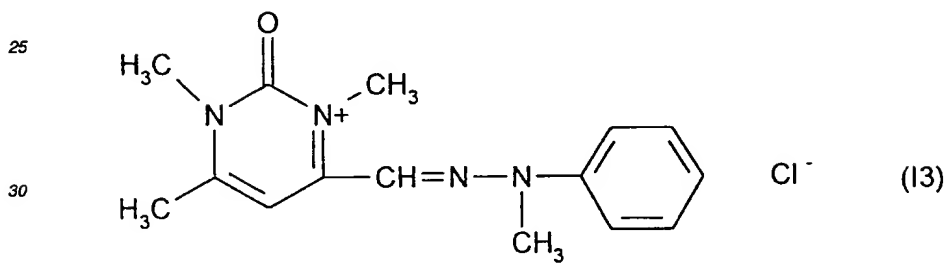
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I1) à (I18) suivantes :



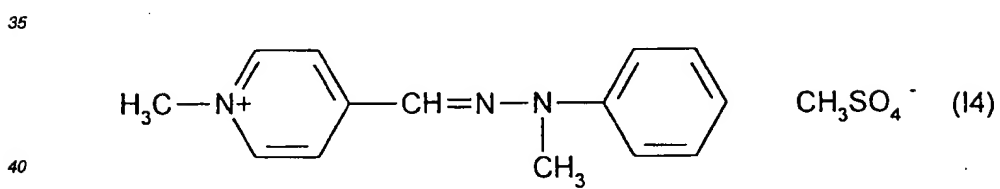
10



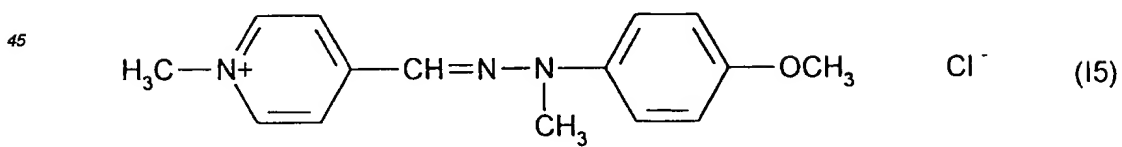
20



30



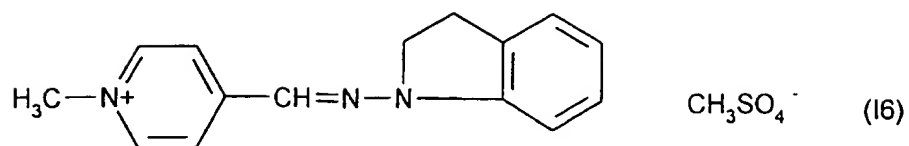
40



50

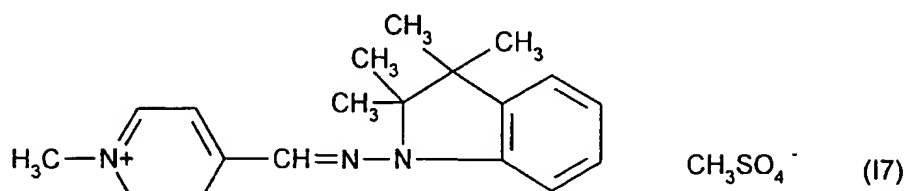
55

5



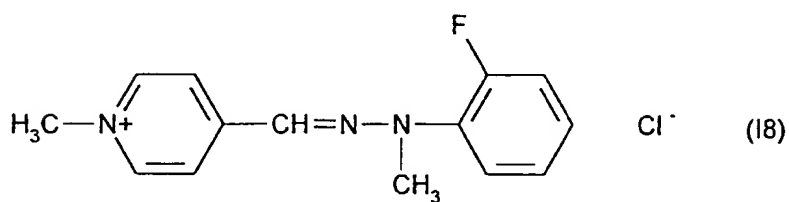
10

15

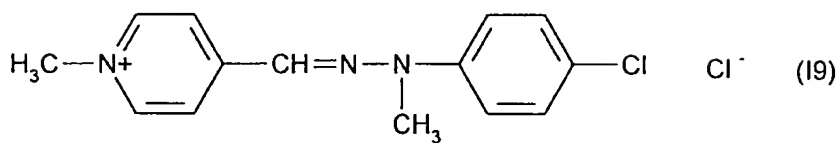


20

25

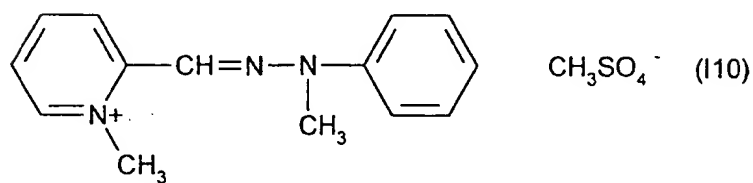


30



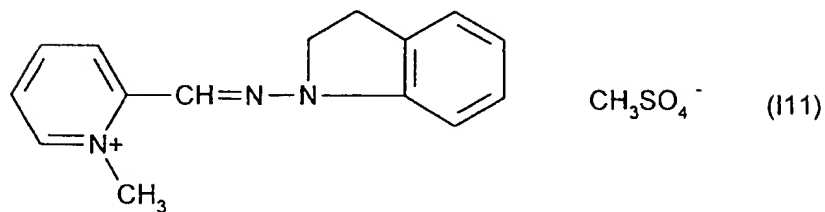
35

40



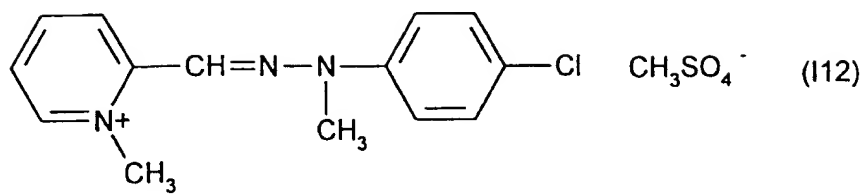
45

50



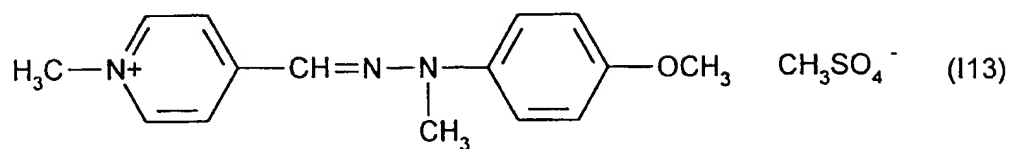
55

5



;

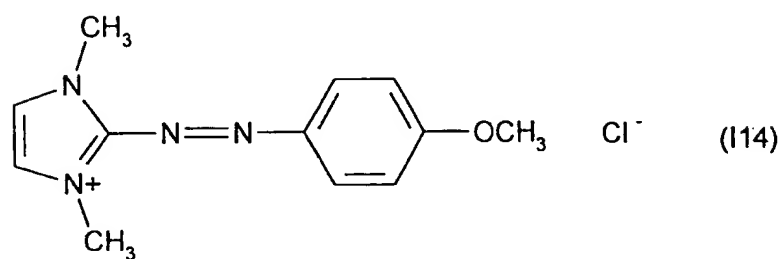
10



15

;

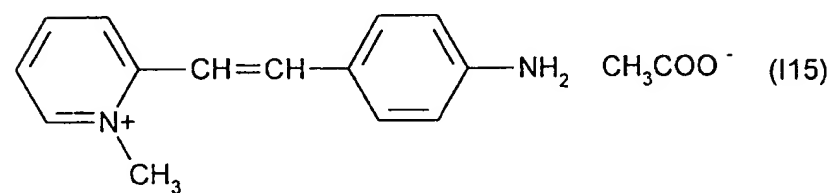
20



25

;

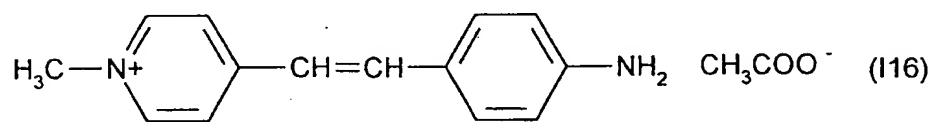
30



35

;

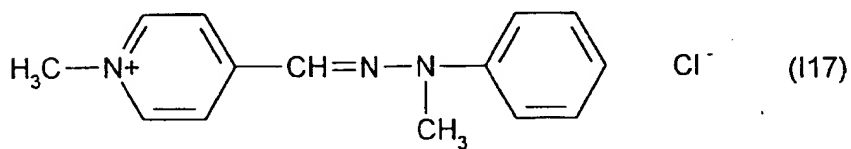
40



45

;

50



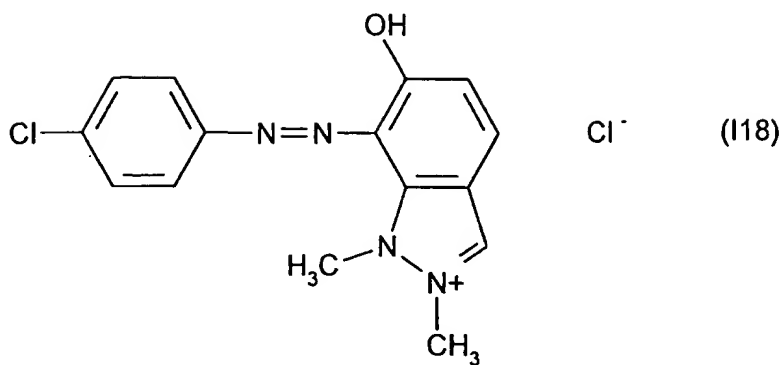
; et

55

5

10

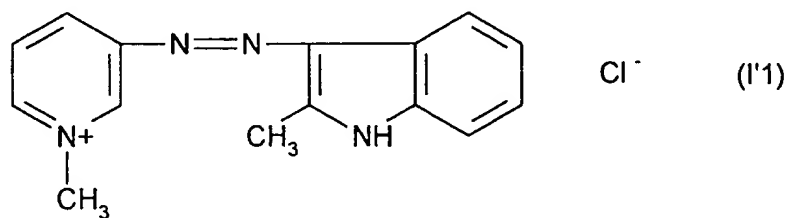
15



9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I') sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I'1) à (I'3) suivantes :

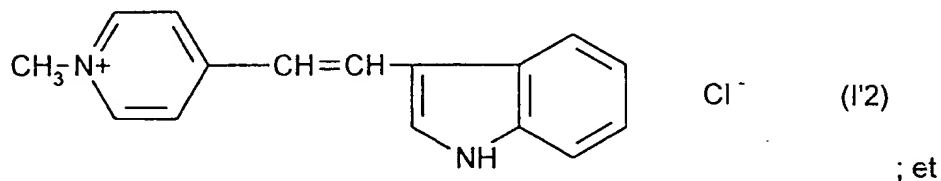
25

30



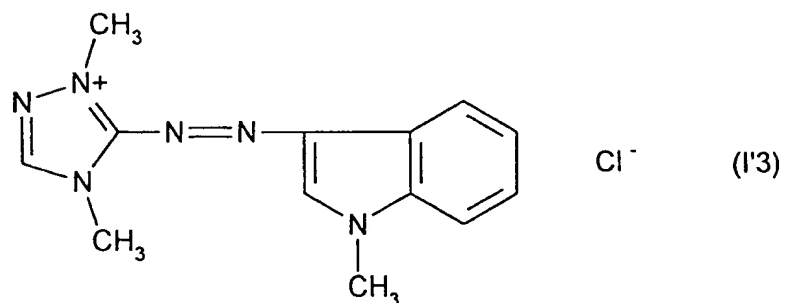
35

40



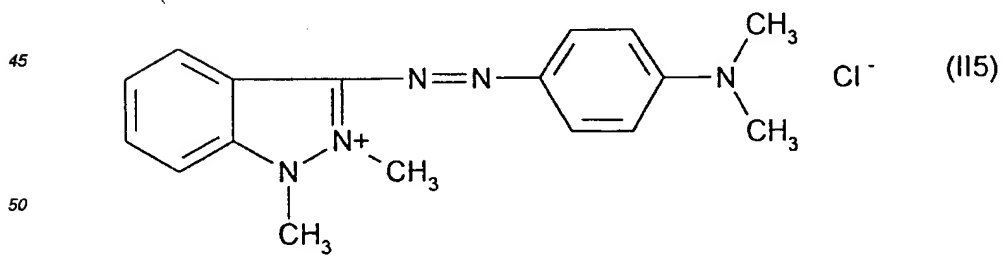
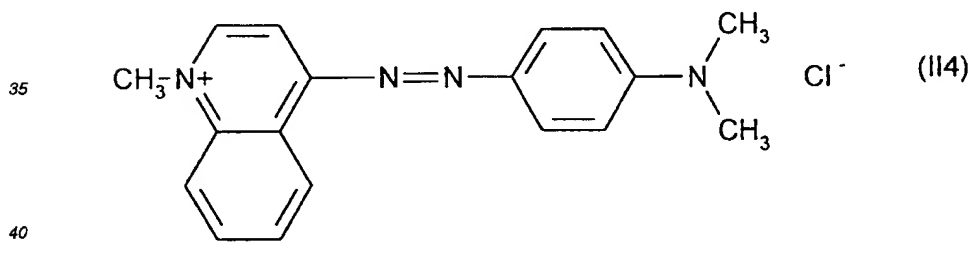
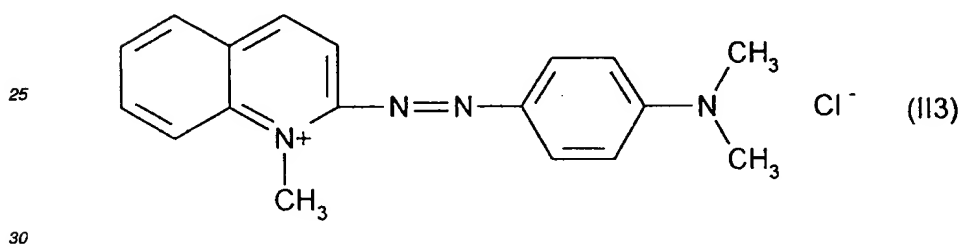
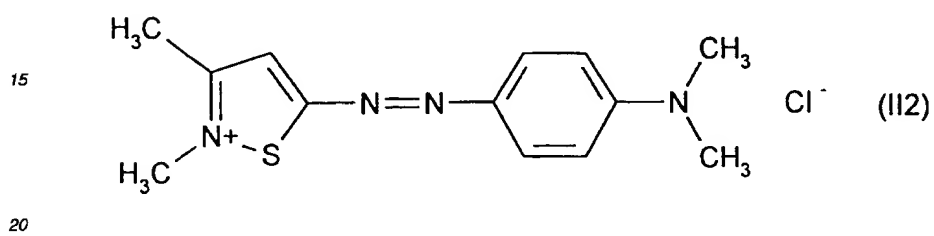
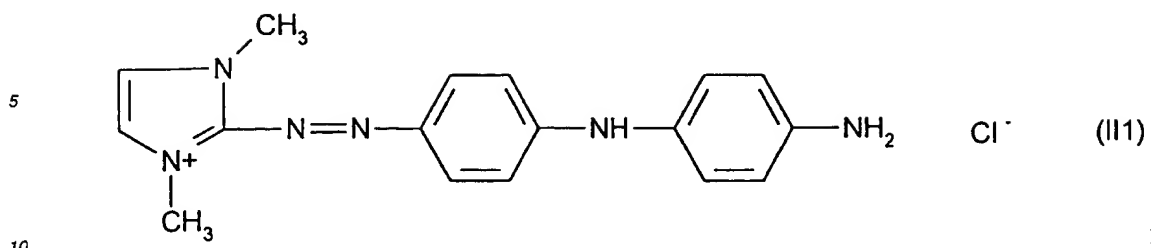
45

50

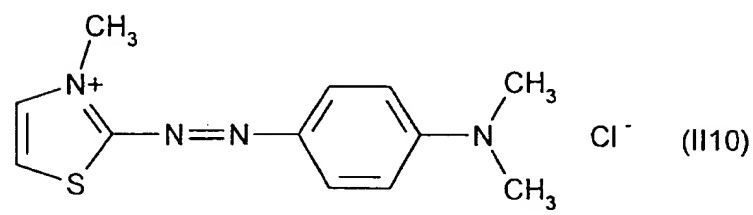
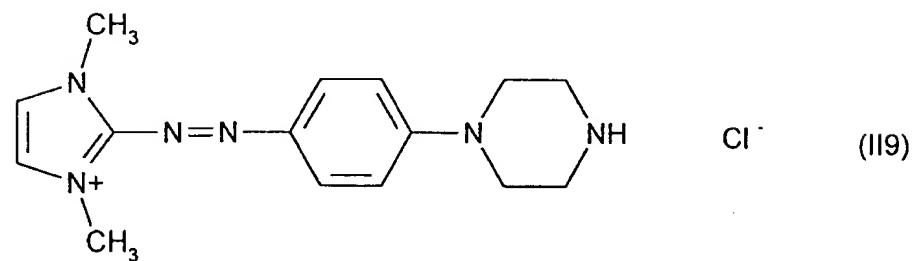
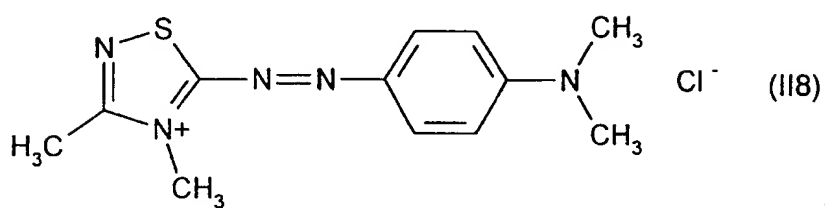
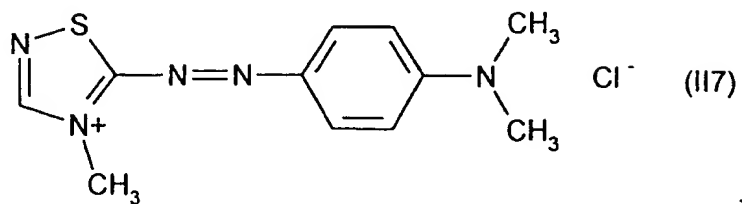
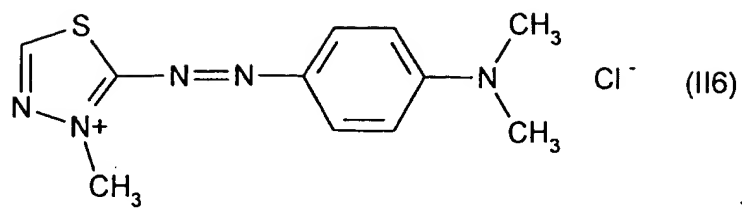


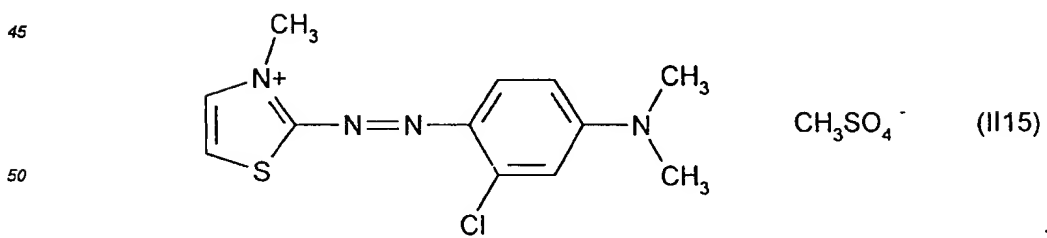
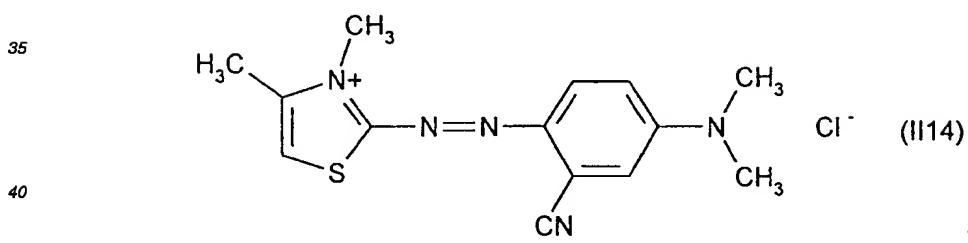
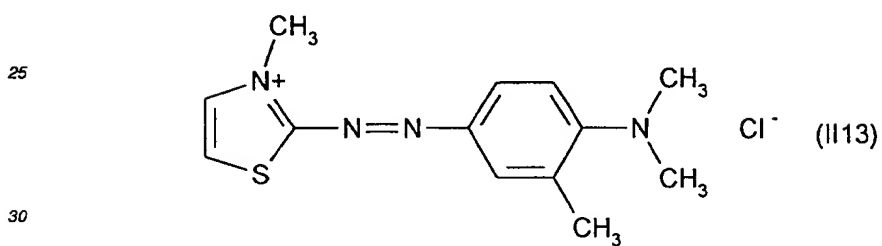
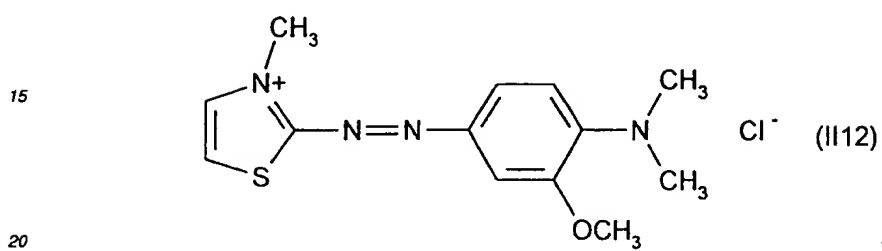
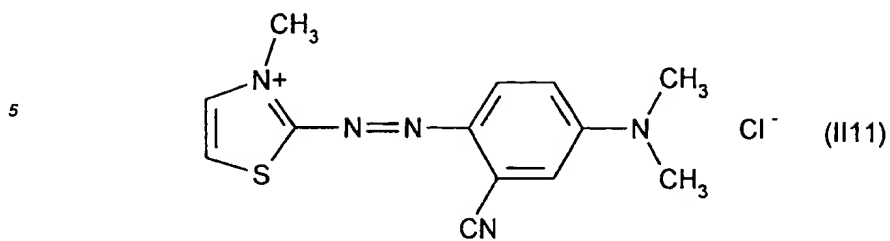
55

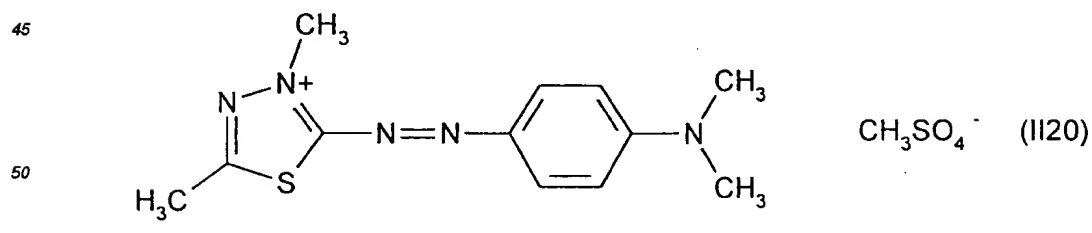
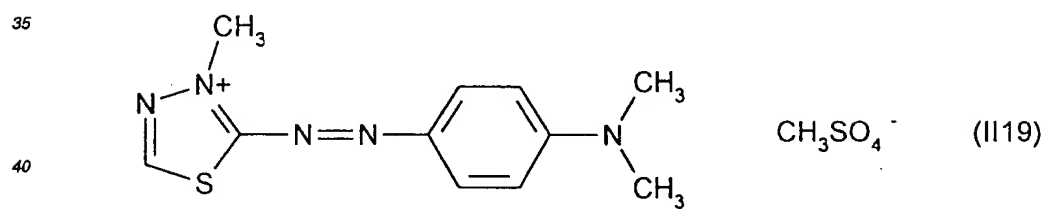
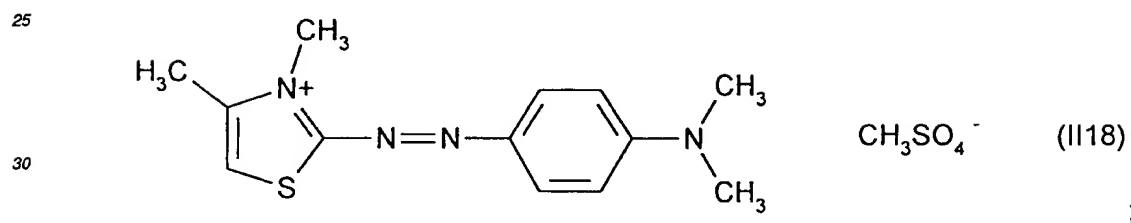
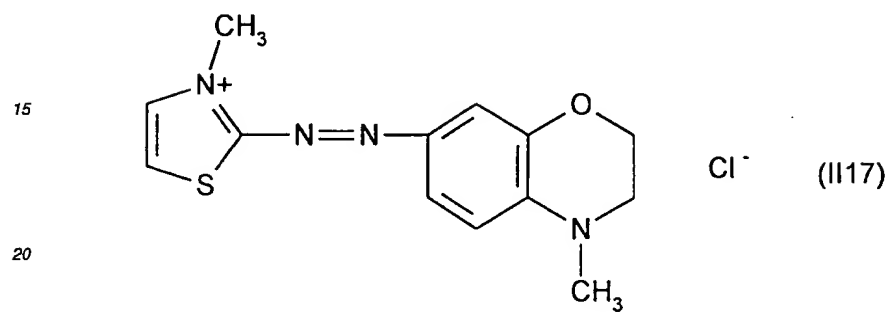
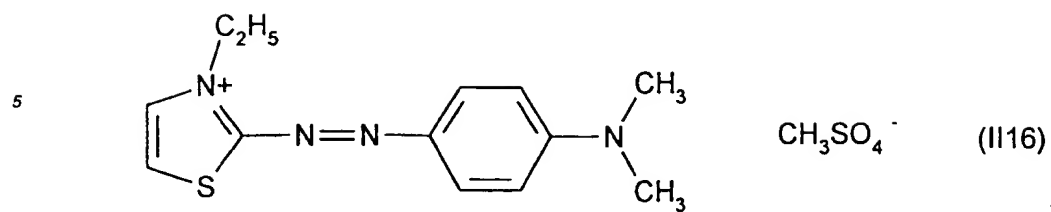
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II26) suivantes :



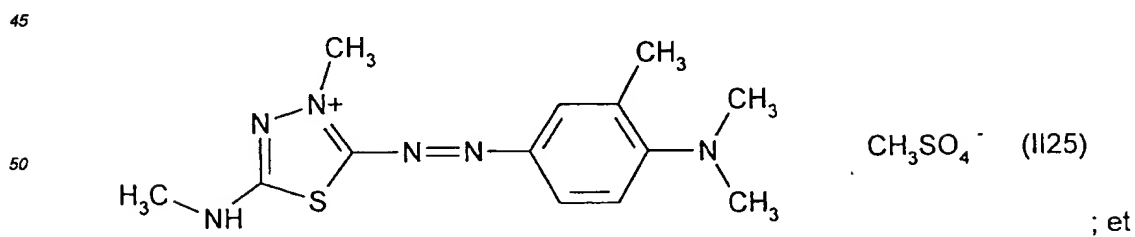
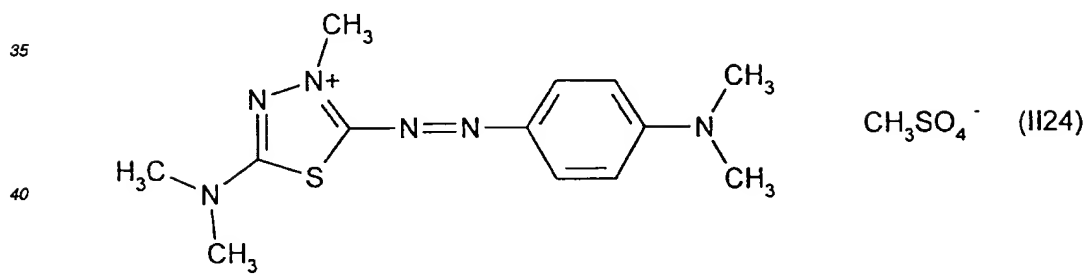
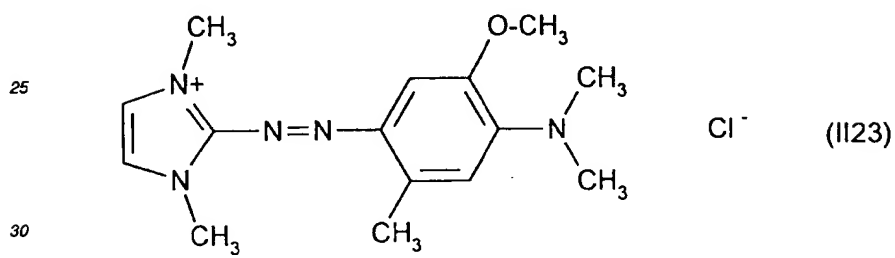
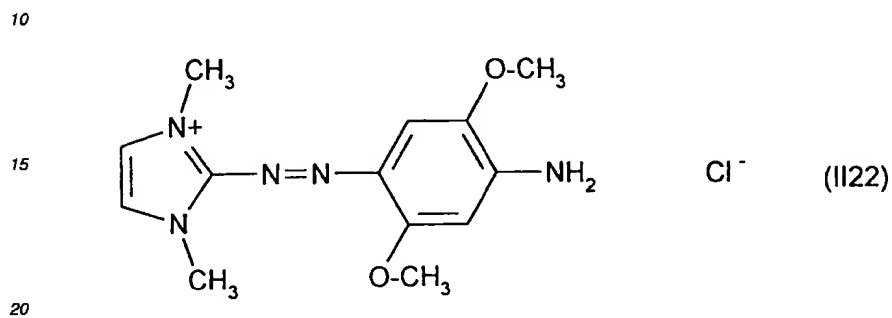
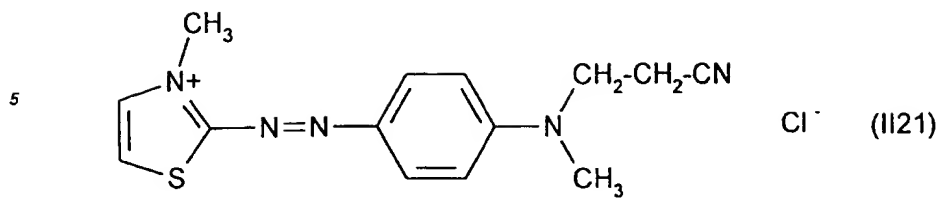
55



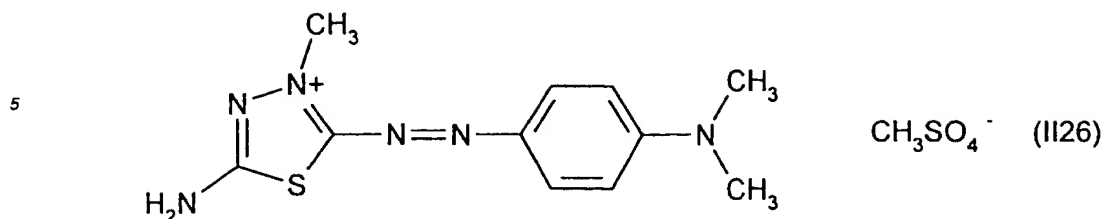




55



55



10

- 15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les carbonates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
- 20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les paraphénylènediamines de formule (III) et/ou la ou les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 30 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-diphénols de formule (V) représentent de 0,0001 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 35 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 5 et 12.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 40 18. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17.
- 45 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) tels que définis dans la revendication 1 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
- 50 20. Procédé de teinture selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide ; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies dans la reven-
- 55

dication 1 ; et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératini-

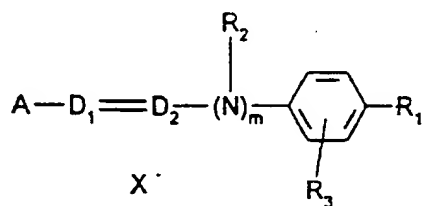
- 5 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que la composition (A) se présente sous forme de poudre.
22. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie à la revendication 19 et un second compartiment renferme une composition oxydante (B).
- 10 23. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition (A) telle que définie à la revendication 20, un second compartiment renferme une composition (A)' telle que définie à la revendication 20 ou 21 et un troisième compartiment renferme une composition oxydante (B).

Claims

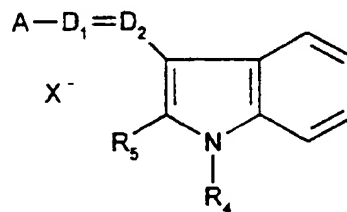
1. Ready-to-use composition for the oxidation dyeing of keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as the hair, characterized in that it comprises, in a medium which is suitable for dyeing:

- at least one oxidation base chosen from para-phenylenediamines and bis(phenyl)alkylenediamines, and the addition salts thereof with an acid,
- at least one coupler chosen from meta-diphenols, and the addition salts thereof with an acid,
- at least one cationic direct dye chosen from:

a) the compounds of formulae (I) and (I') below:



(I)



(I')

in which:

R₁ represents a hydrogen atom, a C₁-C₄ alkoxy radical, a halogen atom such as bromine, chlorine, iodine or fluorine, or an amino radical,

R₂ represents a hydrogen atom, a C₁-C₄ alkyl radical or forms, with a carbon atom of the benzene ring, a heterocycle which is optionally oxygenated and/or substituted with one or more C₁-C₄ alkyl groups,

R₃ represents a hydrogen or halogen atom such as bromine, chlorine, iodine or fluorine,

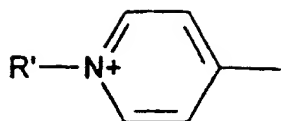
R₄ and R₅, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C₁-C₄ alkyl radical,

D₁ and D₂, which may be identical or different, represent a nitrogen atom or the -CH group, m = 0 or 1,

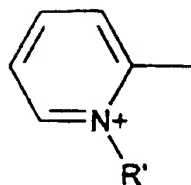
it being understood that when R₁ represents an unsubstituted amino group, then D₁ and D₂ simultaneously represent a -CH group and m = 0,

X⁻ represents an anion preferably chosen from chloride, methylsulphate and acetate,

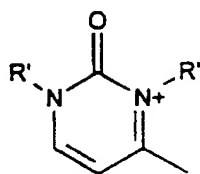
A represents a group chosen from the structures A1 to A8 below:



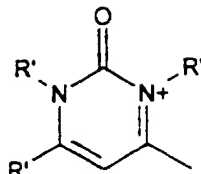
A1



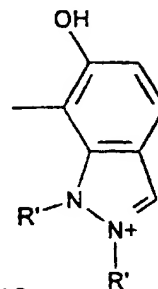
A2



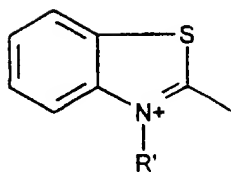
A3



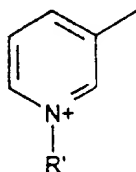
A4



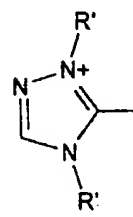
A5



A6



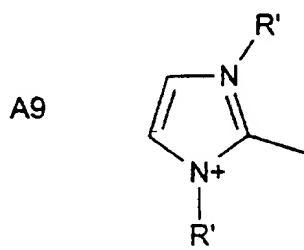
A7



A8

in which R' represents a C₁-C₄ alkyl radical;

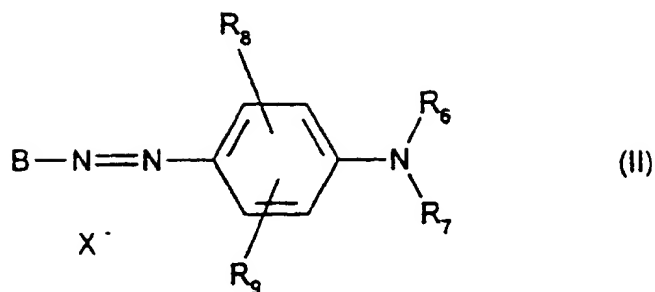
when m = 0 and D₁ represents a nitrogen atom, then A can also denote a group of structure A9 below:



A9

in which R' represents a C₁-C₄ alkyl radical;

b) the compounds of formula (II) below:



15 in which:

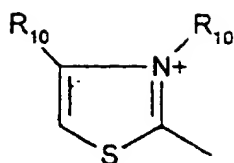
R_6 represents a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical,

R_7 represents a hydrogen atom, an alkyl radical which may be substituted with a $-CN$ radical or an amino group or a 4'-aminophenyl radical or forms with R_6 a heterocycle which is optionally oxygenated and/or nitrogenous, which may be substituted with one or more C_1 - C_4 alkyl groups,

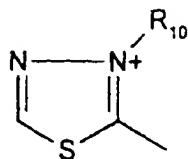
20 R_8 and R_9 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a halogen atom such as bromine, chlorine, iodine or fluorine, a C_1 - C_4 alkyl radical, a C_1 - C_4 alkoxy radical or a $-CN$ radical,

X^- represents an anion preferably chosen from chloride, methylsulphate and acetate,

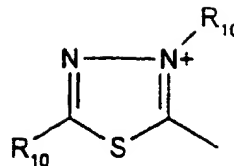
B represents a group chosen from the structures B1 to B11 below:



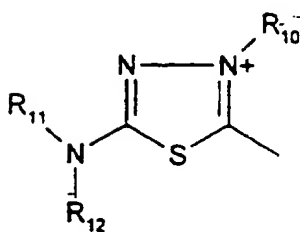
B1



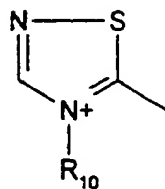
B2



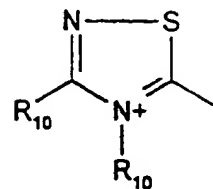
B3



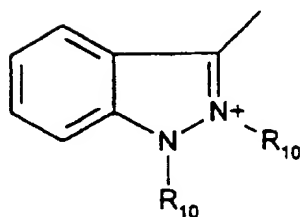
B4



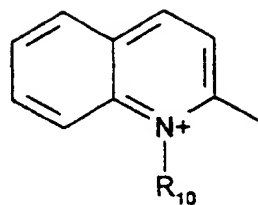
B5



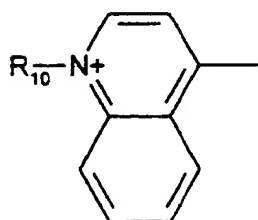
B6



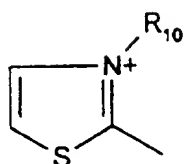
B7



B8

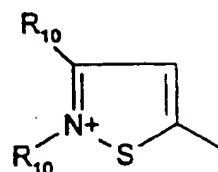


B9



B10

and

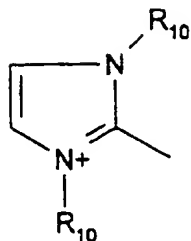


B11

in which R_{10} represents a C_1 - C_4 alkyl radical, R_{11} and R_{12} , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical; when R_6 and R_7 form a nitrogenous heterocycle, or when R_8 and R_9 simultaneously represent a C_1 - C_4 alkoxy radical, or when R_7 represents a 4'-aminophenyl radical, then B can also represent a group of structure B12 below:

5

10



B12

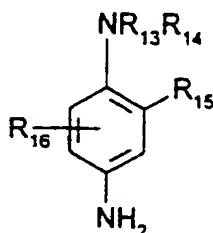
in which R_{10} has the same meaning as that indicated above for the structures B1 to B11; and

15

- at least one oxidizing agent.

2. Composition according to Claim 1, characterized in that the para-phenylenediamines are chosen from the compounds of formula (III) below, and the addition salts thereof with an acid:

20



(III)

25

30

in which:

R_{13} represents a hydrogen atom, a C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 mono-hydroxyalkyl, C_2 - C_4 polyhydroxyalkyl, phenyl, 4'-aminophenyl or $(C_1$ - C_4)alkoxy(C_1 - C_4)alkyl radical,

R_{14} represents a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 monohydroxyalkyl or C_2 - C_4 polyhydroxyalkyl radical,

35

R_{15} represents a hydrogen atom, a halogen atom such as a chlorine, bromine, iodine or fluorine atom, or a C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 monohydroxyalkyl, C_1 - C_4 hydroxyalkoxy, C_1 - C_4 mesylaminoalkoxy, C_1 - C_4 carbamoylaminoalkoxy or C_1 - C_4 acetylaminoalkoxy radical,

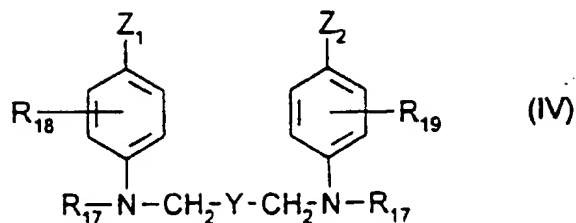
R_{16} represents a hydrogen atom or a C_1 - C_4 alkyl radical.

3. Composition according to Claim 2, characterized in that the para-phenylenediamines of formula (III) are chosen from para-phenylenediamine, para-toluylenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,5-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-diethyl-para-phenylenediamine, N,N-dipropyl-para-phenylenediamine, 4-amino-N,N-diethyl-3-methylaniline, N,N-bis(β -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-amino-N,N-bis(β -hydroxyethyl)-3-methylaniline, 4-amino-3-chloro-N,N-bis(β -hydroxyethyl)aniline, 2- β -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2-fluoro-para-phenylenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine, N-(β -hydroxypropyl)-para-phenylenediamine, 2-hydroxymethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-3-methyl-para-phenylenediamine, N,N-(ethyl- β -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, N-(β , γ -dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine, N-(4'-aminophenyl)-para-phenylenediamine, N-phenyl-para-phenylenediamine, 2- β -hydroxyethyloxy-para-phenylenediamine and 2- β -acetylaminoethyloxy-para-phenylenediamine, and the addition salts thereof with an acid.

50

4. Composition according to Claim 1, characterized in that the bis(phenyl)alkylenediamines are chosen from the compounds of formula (IV) below, and the addition salts thereof with an acid:

55



in which:

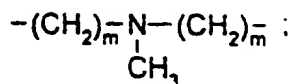
15 Z_1 and Z_2 , which may be identical or different, represent a hydroxyl radical or NHR_{20} in which R_{20} represents a hydrogen atom or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical,

R_{17} represents a hydrogen atom or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ monohydroxyalkyl or $\text{C}_2\text{-C}_4$ polyhydroxyalkyl radical or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ aminoalkyl radical in which the amino residue can be substituted,

R_{18} and R_{19} , which may be identical or different, represent a hydrogen or halogen atom or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical,

20 Y represents a radical taken from the group consisting of the following radicals:

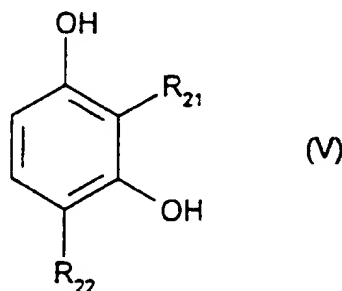
$\text{-(CH}_2\text{)}_n$; $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-(CH}_2\text{)}_m$; $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CHOH-(CH}_2\text{)}_m$ and



in which n is an integer between 0 and 8 inclusive and m is an integer between 0 and 4 inclusive.

- 30 5. Composition according to Claim 4, characterized in that the bis(phenyl)alkylenediamines of formula (IV) are chosen from $\text{N,N'-bis}(\beta\text{-hydroxyethyl})\text{-N,N'-bis}(4'\text{-aminophenyl})\text{-1,3-diaminopropanol}$, $\text{N,N'-bis}(\beta\text{-hydroxyethyl})\text{-N,N'-bis}(4'\text{-aminophenyl})\text{ethylenediamine}$, $\text{N,N'-bis}(4\text{-aminophenyl})\text{tetramethylenediamine}$, $\text{N,N'-bis}(\beta\text{-hydroxyethyl})\text{-N,N'-bis}(4\text{-aminophenyl})\text{tetramethylenediamine}$, $\text{N,N'-bis}(4\text{-methylaminophenyl})\text{tetramethylenediamine}$ and $\text{N,N'-bis(ethyl)-N,N'-bis}(4'\text{-amino-3'-methylphenyl})\text{ethylenediamine}$, and the addition salts thereof with an acid.

- 35 6. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the meta-diphenols are chosen from the compounds of formula (V) below, and the addition salts thereof with an acid:



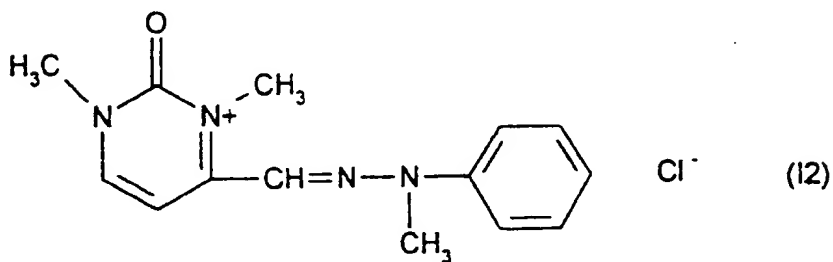
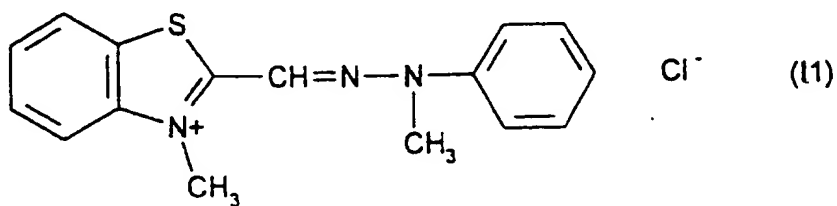
in which:

- 55 - R_{21} and R_{22} , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl radical or a halogen atom chosen from chlorine, bromine and fluorine.

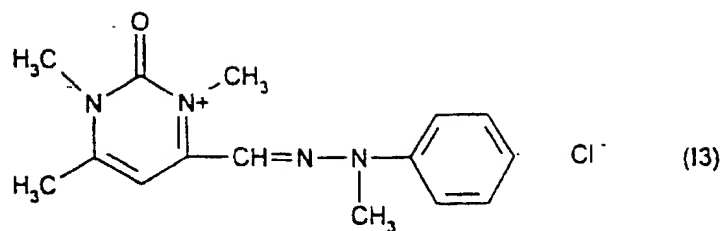
7. Composition according to Claim 6, characterized in that the meta-diphenols of formula (V) are chosen from 1,3-dihydroxybenzene, 2-methyl-1,3-dihydroxybenzene, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene and 2-chloro-1,3-dihydroxy-

benzene, and the addition salts thereof with an acid.

8. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the cationic direct dyes of formula (I) are chosen from the compounds corresponding to structures (I1) to (I18) below:

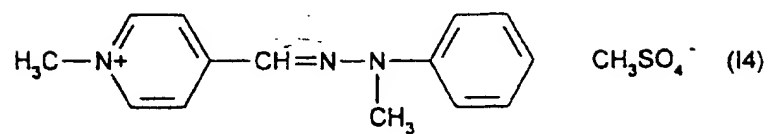


5

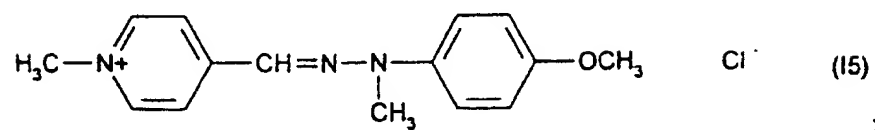


10

15

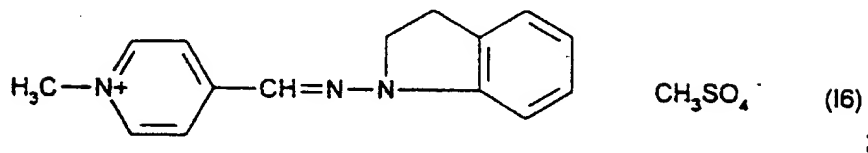


20



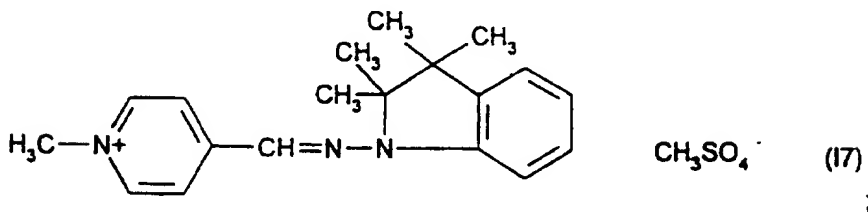
25

30



35

40

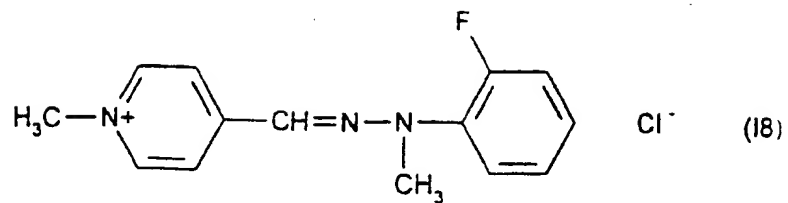


45

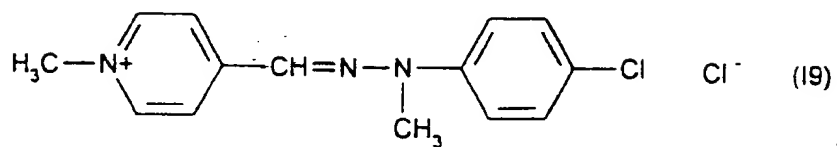
50

55

5

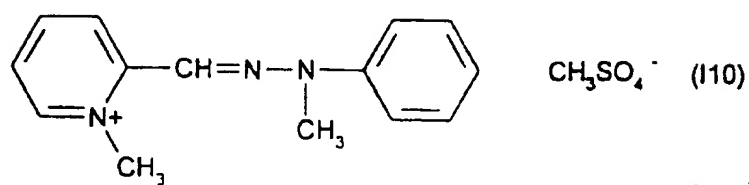


10



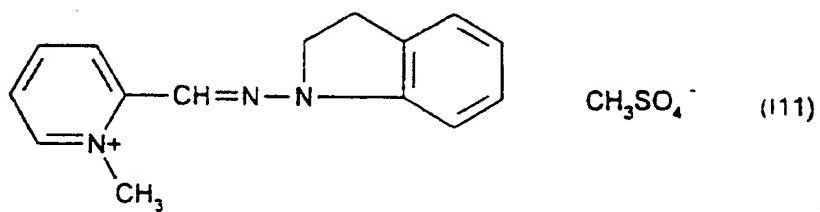
15

20



25

30



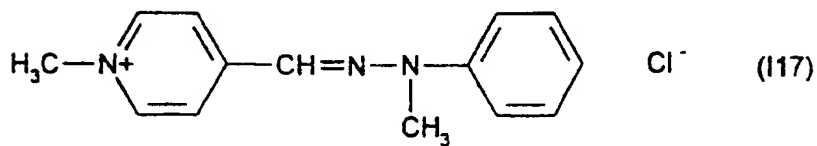
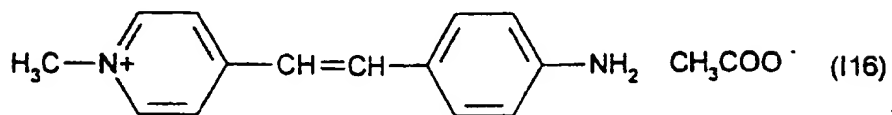
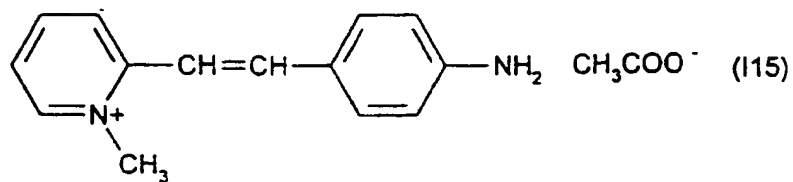
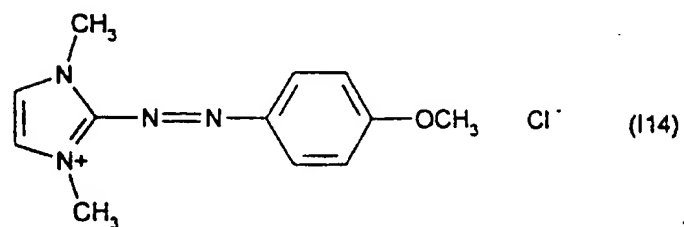
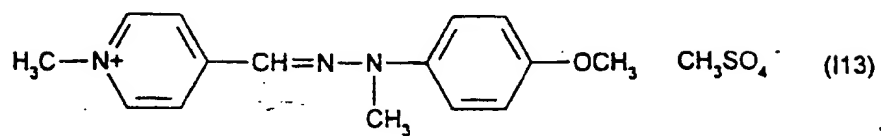
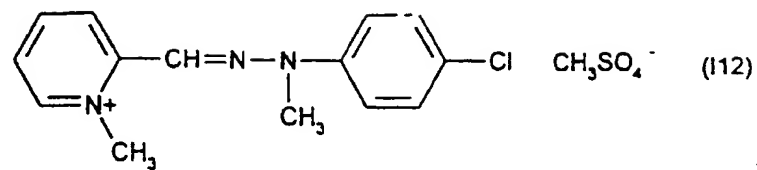
35

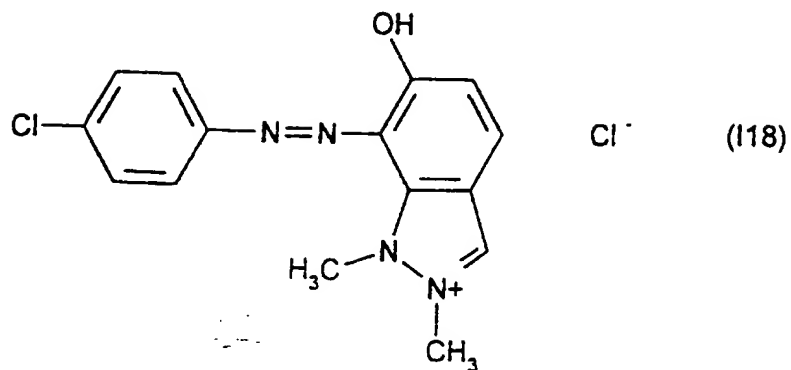
40

45

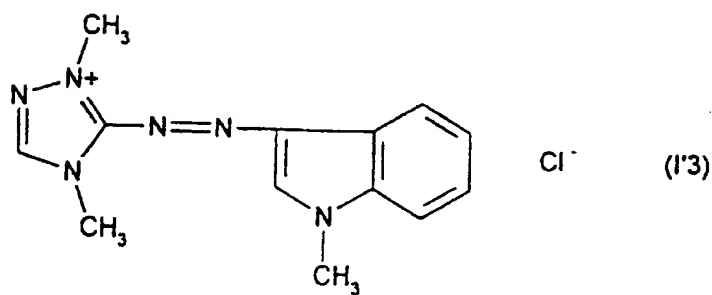
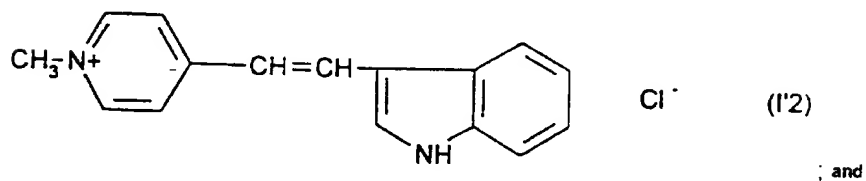
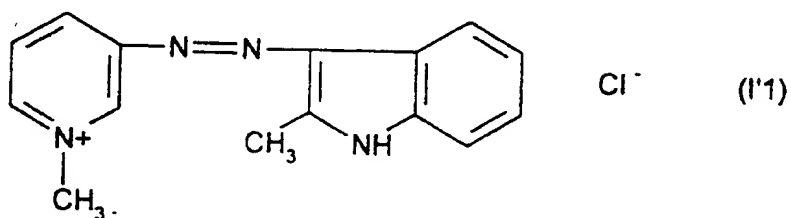
50

55



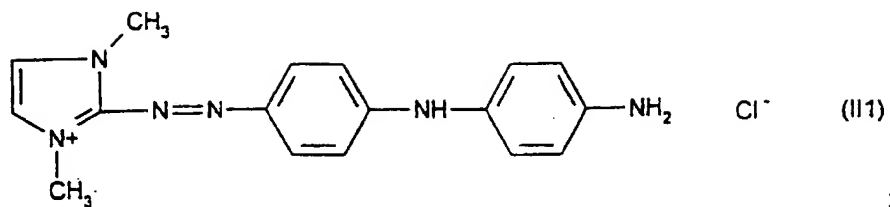


9. Composition according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that the cationic direct dyes of formula (I') are chosen from the compounds corresponding to structures (I'1) to (I'3) below:

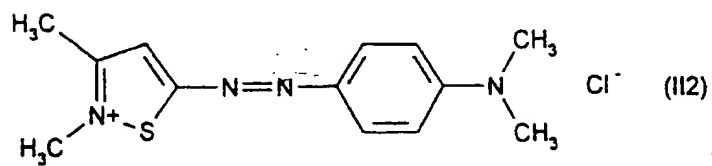


- 55 10. Composition according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that the cationic direct dyes of formula (II) are chosen from the compounds corresponding to structures (II1) to (II26) below:

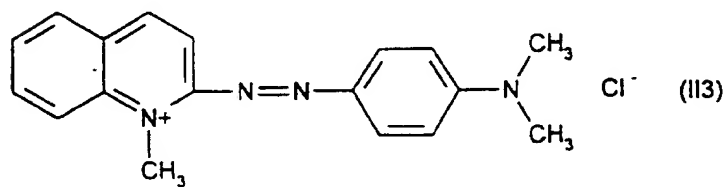
5



10

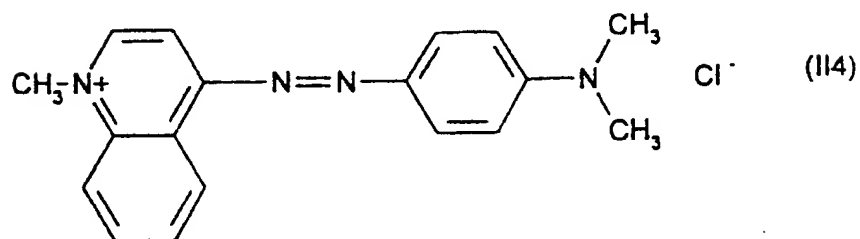


20



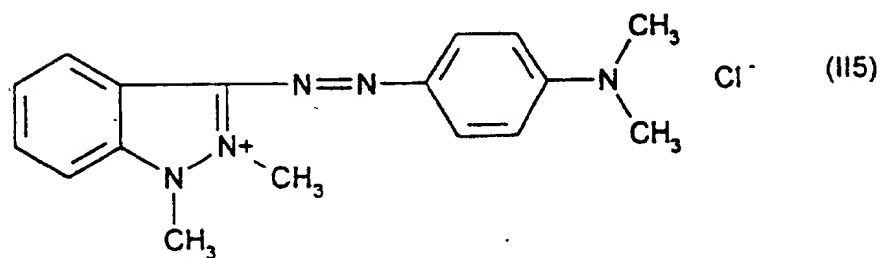
25

30



35

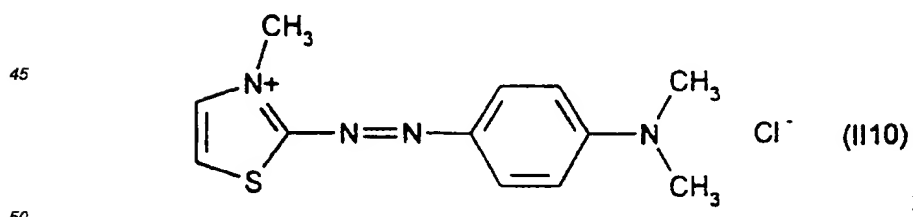
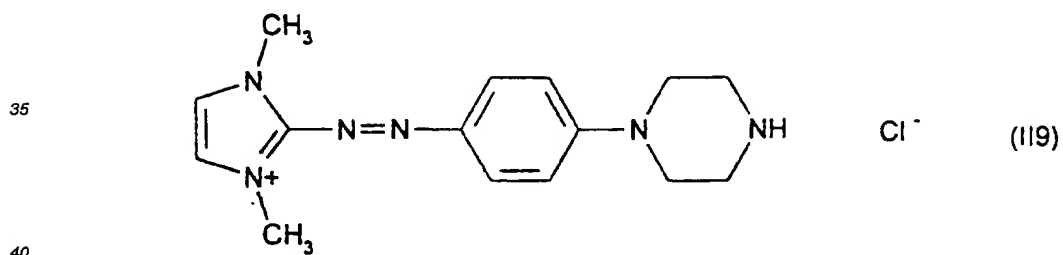
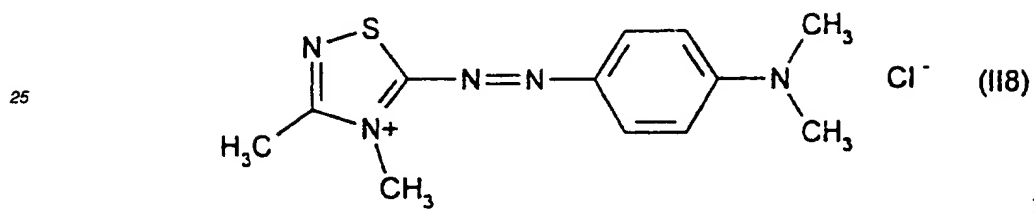
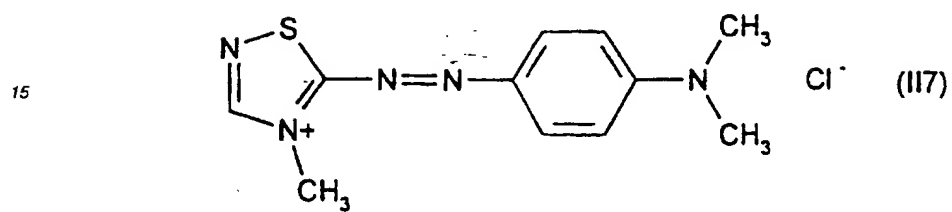
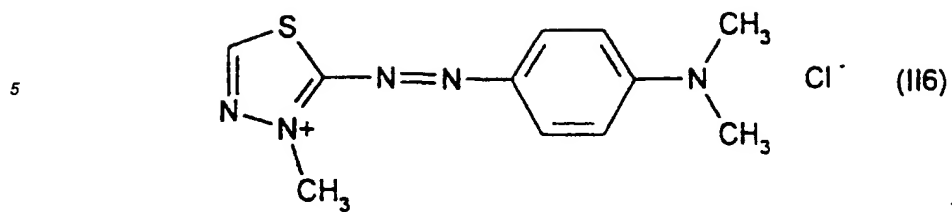
40



45

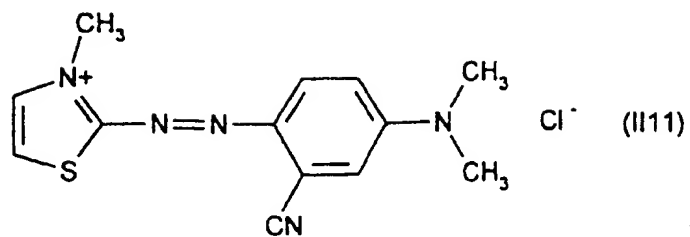
50

55



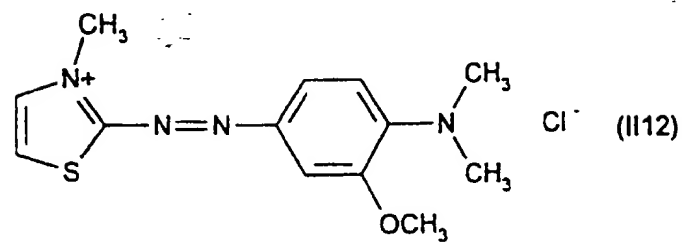
55

5



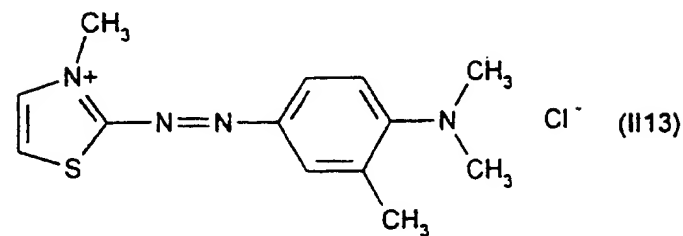
10

15



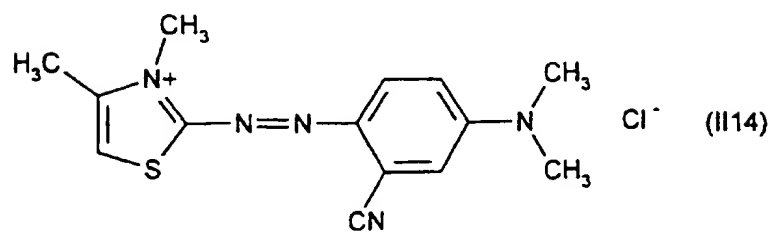
20

25



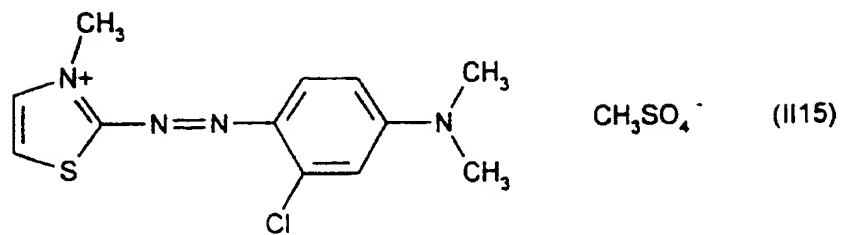
30

35



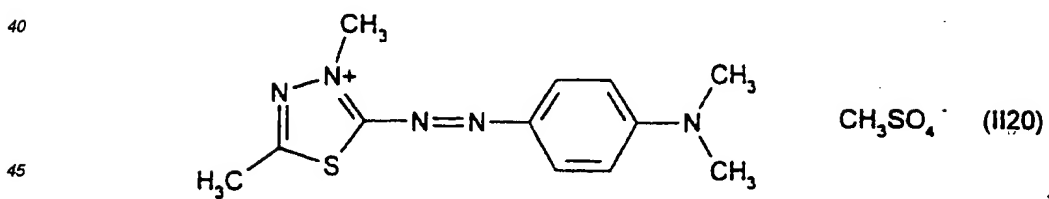
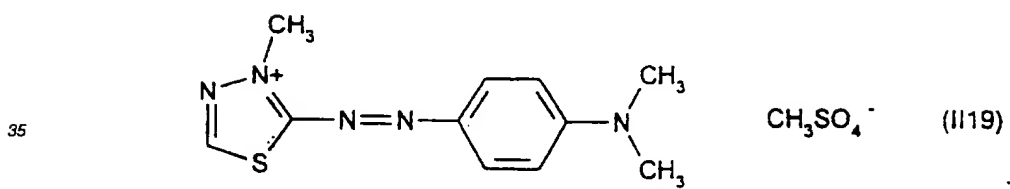
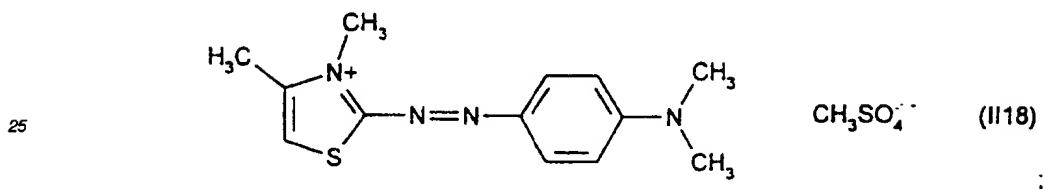
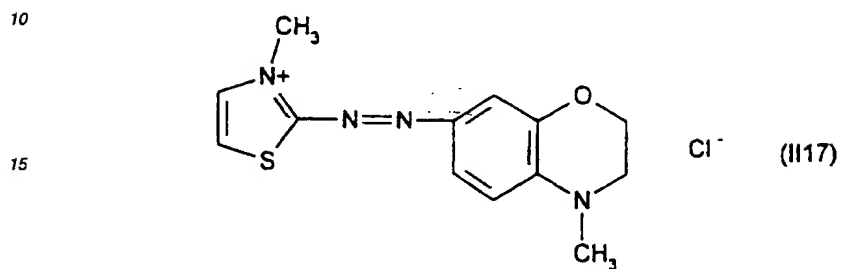
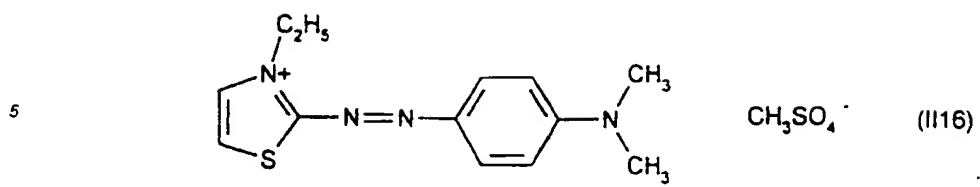
40

45

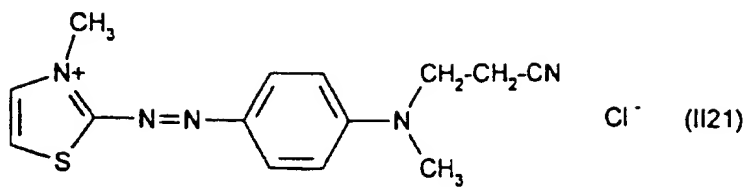


50

55

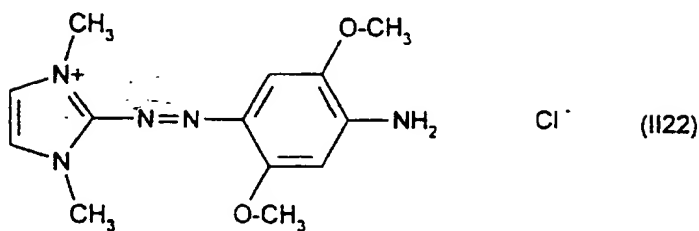


5



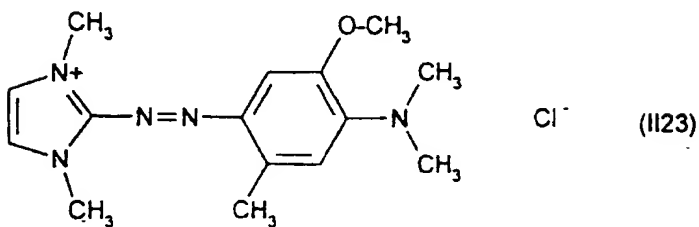
10

15



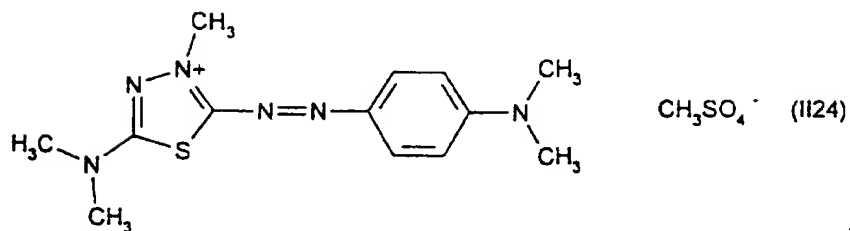
20

25



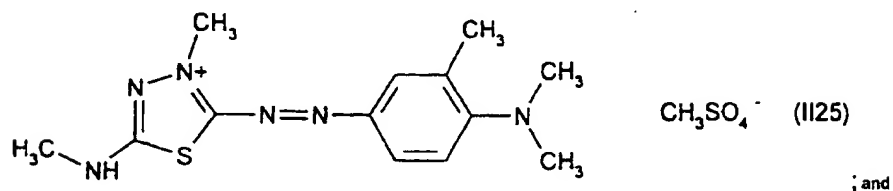
30

35



40

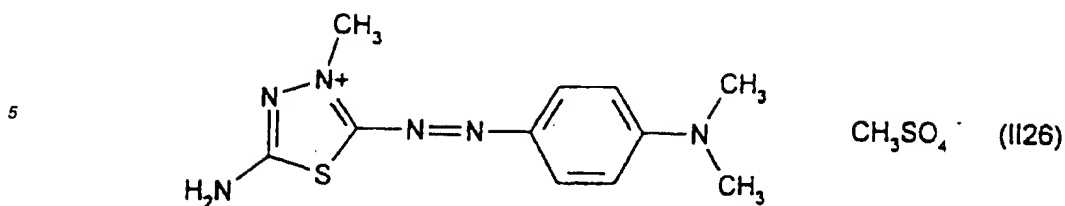
45



50

55

; and



10

11. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the addition salts with an acid are
15 chosen from the hydrochlorides, carbonates, hydrobromides, sulphates and tartrates.
12. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the oxidizing agent is chosen from
hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates and persalts such as perborates and persulphates.
- 20 13. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the cationic direct dye(s) of formulae (I) and/or (I') and/or (II) represent from 0.001 to 10% by weight relative to the total weight of the ready-to-use dye composition.
- 25 14. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the para-phenylenediamine(s) of formula (III) and/or the bis(phenyl)alkylenediamine(s) of formula (IV) represent from 0.0001 to 10% by weight relative to the total weight of the ready-to-use dye composition.
15. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the meta-diphenol(s) of formula
30 (V) represent from 0.0001 to 5% by weight relative to the total weight of the ready-to-use dye composition.
16. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it has a pH of between 5 and 12.
17. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the medium which is suitable for
35 dyeing consists of water or of a mixture of water and at least one organic solvent.
18. Process for dyeing keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as the hair, characterized in that at
least one dye composition as defined in any one of Claims 1 to 17 is applied to these fibres.
- 40 19. Process according to Claim 18, characterized in that it includes a preliminary step which consists in separately storing, on the one hand, a composition (A) comprising, in a medium which is suitable for dyeing, at least one oxidation base chosen from para-phenylenediamines, bis(phenyl)alkylenediamines, and the addition salts thereof with an acid, at least one coupler chosen from meta-diphenols, and the addition salts thereof with an acid, and at least one cationic direct dye chosen from the compounds of formulae (I), (I') and (II) as defined in Claim 1, and, on the other
45 hand, a composition (B) containing, in a medium which is suitable for dyeing, at least one oxidizing agent, and in mixing them together at the time of use before applying this mixture to the keratin fibres.
20. Dyeing process according to Claim 18, characterized in that it includes a preliminary step which consists in separately storing, on the one hand, a composition (A) comprising, in a medium which is suitable for dyeing, at least one
50 oxidation base chosen from para-phenylenediamines, bis(phenyl)alkylenediamines, and the addition salts thereof with an acid, at least one coupler chosen from meta-diphenols, and the addition salts thereof with an acid; on the other hand, a composition (A') comprising, in a medium which is suitable for dyeing, at least one cationic direct dye chosen from the compounds of formulae (I), (I') and (II) as defined in Claim 1; and, lastly, a composition (B) containing, in a medium which is suitable for dyeing, at least one oxidizing agent, and in mixing them together at the time of use before applying this mixture to the keratin fibres.
- 55 21. Process according to Claim 20, characterized in that the composition (A') is in powder form.
22. Multi-compartment dyeing "kit" or device, characterized in that a first compartment contains the composition (A) as

defined in Claim 19 and a second compartment contains an oxidizing composition (B).

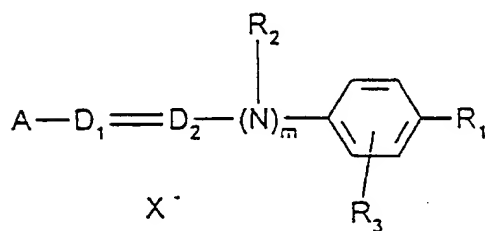
23. Multi-compartment dyeing "kit" or device, characterized in that a first compartment contains a composition (A) as defined in Claim 20, a second compartment contains a composition (A') as defined in Claim 20 or 21, and a third compartment contains an oxidizing composition (B).

Patentansprüche

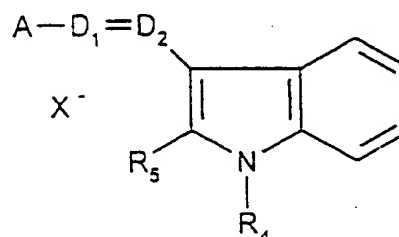
1. Gebrauchsfertige Zusammensetzung zum oxidativen Färben von Keratinfasern und insbesondere menschlichen Keratinfasern, wie dem Haar, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem zum Färben geeigneten Medium enthält:

- mindestens eine Oxidationsbase, die unter den p-Phenylendiaminen, den Bisphenylalkylendiaminen und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt ist,
- mindestens einen Kuppler, der unter den m-Diphenolen und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt ist,
- mindestens einen kationischen Direktfarbstoff, der ausgewählt ist unter:

a) den Verbindungen der folgenden Formeln (I) und (I'):



(I)



(I')

worin bedeuten:

R₁ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkoxygruppe, ein Halogenatom, wie Brom, Chlor, Iod oder Fluor, oder eine Aminogruppe,

R₂ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe oder R₂ bildet mit einem Kohlenstoffatom des Benzolrings einen Heterocyclus, der gegebenenfalls Sauerstoff enthält und/oder mit einer oder mehreren C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert ist,

R₃ ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, wie Brom, Chlor, Iod oder Fluor,

R₄ und R₅ die identisch oder voneinander verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₄-Alkylgruppe,

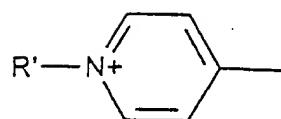
D₁ und D₂, die identisch oder voneinander verschieden sind, ein Stickstoffatom oder die Gruppe -CH, m 0 oder 1,

mit der Maßgabe, daß D₁ und D₂ gleichzeitig eine Gruppe -CH bedeuten und m 0 ist, wenn R₁ eine unsubstituierte Aminogruppe ist,

X⁻ ein Anion, das vorzugsweise unter Chlorid, Methylsulfat und Acetat ausgewählt ist,

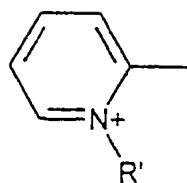
A eine Gruppe, die unter den folgenden Strukturen A1 bis A8 ausgewählt ist:

5



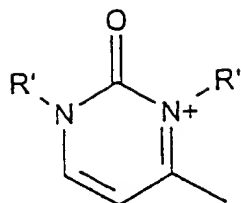
A1

10

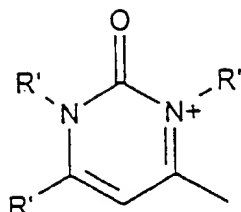


A2

15

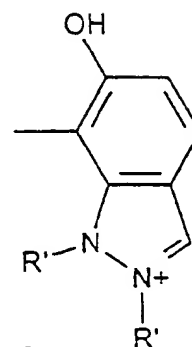


A3



A4

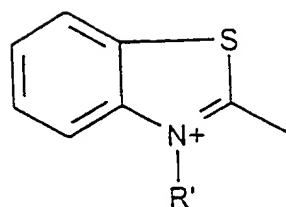
20



A5

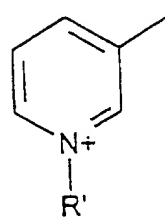
25

30



A6

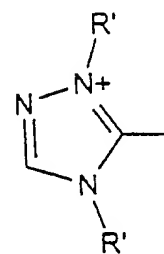
35



A7

40

et



A8

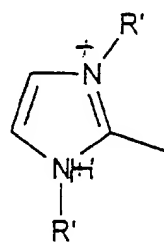
45

worin R' eine C₁₋₄-Alkylgruppe bedeutet;

wenn m 0 ist und D₁ ein Stickstoffatom bedeutet, kann A auch eine Gruppe der folgenden Struktur A9 bedeuten:

50

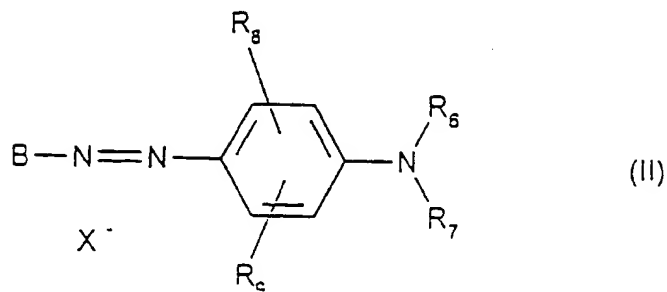
A9



55

worin R' eine C₁₋₄-Alkylgruppe ist;

b) den Verbindungen der folgenden Formel (II):



15 worin bedeuten:

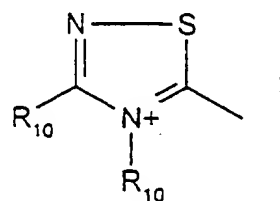
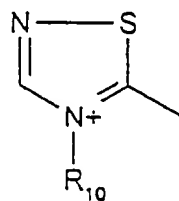
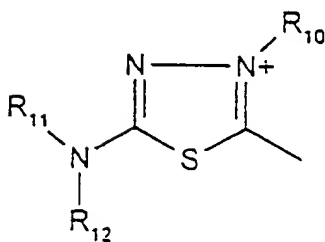
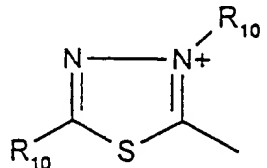
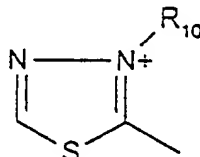
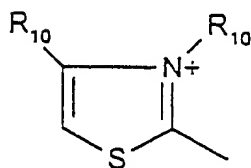
R_6 ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe,

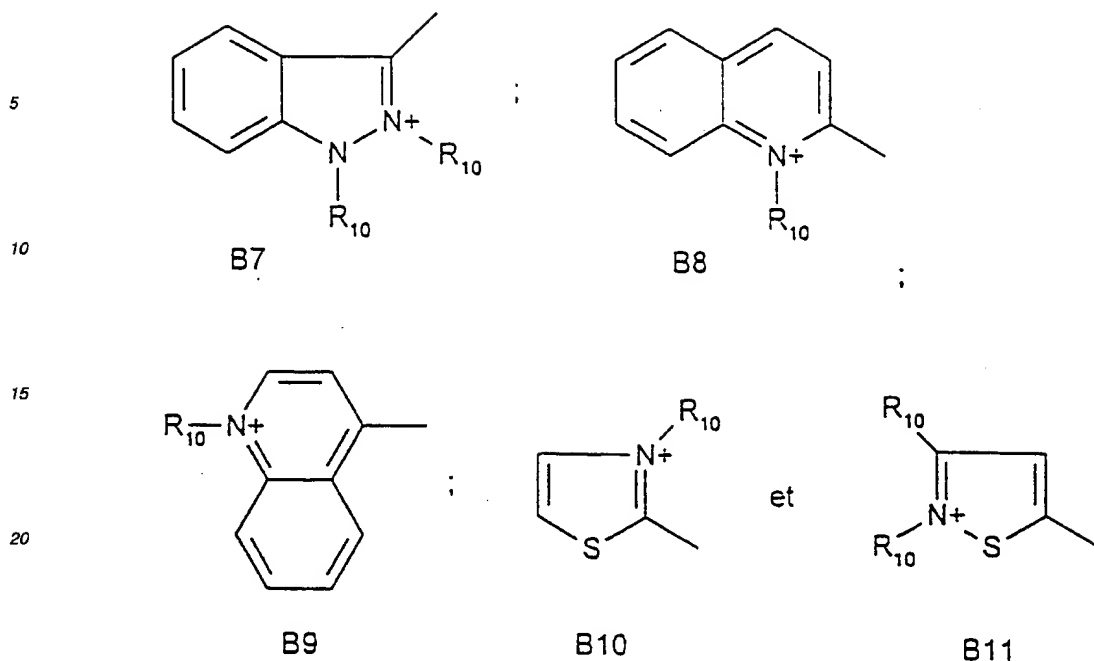
R_7 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, die mit einer Gruppe -CN oder einer Aminogruppe substituiert sein kann, eine 4'-Aminophenylgruppe oder R_7 bildet mit R_6 einen Heterocyclus, der gegebenenfalls Sauerstoff und/oder Stickstoff enthält und der mit einer oder mehreren C_{1-4} -Alkylgruppen substituiert sein kann,

R_8 und R_9 , die identisch oder voneinander verschieden sind, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Brom, Chlor, Iod oder Fluor, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, eine C_{1-4} -Alkoxygruppe oder eine Gruppe -CN,

X^- ein Anion, das vorzugsweise unter Chlorid, Methylsulfat und Acetat ausgewählt ist,

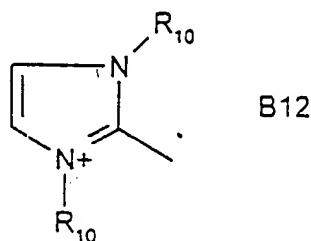
B eine Gruppe, die unter den folgenden Strukturen B1 bis B11 ausgewählt ist:





worin R_{10} eine C_{1-4} -Alkylgruppe bedeutet und R_{11} und R_{12} , die identisch oder voneinander verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe bedeuten;

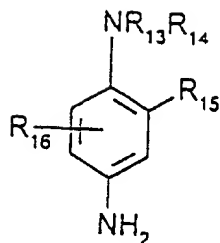
wenn R_6 und R_7 einen Stickstoffheterocyclus bilden oder R_8 und R_9 gleichzeitig eine C_{1-4} -Alkoxygruppe bedeuten oder R_7 eine 4'-Aminophenylgruppe ist, kann B auch eine Gruppe der folgenden Struktur B12 bedeuten:



worin R_{10} die oben für die Strukturen B1 bis B11 angegebene Bedeutung aufweist; und

- mindestens ein Oxidationsmittel.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die p-Phenylendiamine unter den Verbindungen der folgenden Formel (III) und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt sind:



(III)

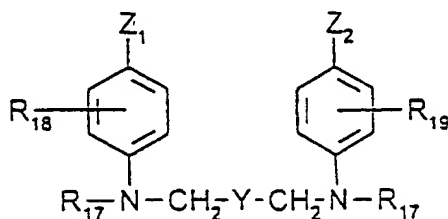
worin bedeuten:

- R_{13} ein Wasserstoffatom, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Monohydroxyalkyl, C_{2-4} -Polyhydroxyalkyl, Phenyl, 4'-Aminophenyl oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkyl,
 R_{14} ein Wasserstoffatom, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Monohydroxyalkyl oder C_{2-4} -Polyhydroxyalkyl,
 R_{15} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Chlor, Brom, Iod oder Fluor, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Monohydroxyalkyl, C_{1-4} -Hydroxyalkoxy, C_{1-4} -Mesylaminoalkoxy, C_{1-4} -Carbamoylaminoalkoxy oder C_{1-4} -Acetylaminoalkoxy,
 R_{16} ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die p-Phenylendiamine der Formel (III) ausgewählt sind unter:

p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-N,N-diethyl-3-methylanilin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Amino-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-3-methylanilin, 4-Amino-3-chlor-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)-anilin, 2- β -Hydroxyethyl-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2- β -Hydroxyethoxy-p-phenylendiamin, 2- β -Acetylaminoethoxy-p-phenylendiamin und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure.

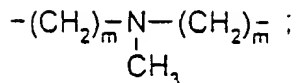
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bisphenylalkylendiamine unter den Verbindungen der folgenden Formel (IV) und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt sind:



(IV)

worin bedeuten:

- Z_1 und Z_2 , die identisch oder voneinander verschieden sind, eine Hydroxygruppe oder NHR_{20} , wobei R_{20} Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl bedeutet,
 R_{17} ein Wasserstoffatom, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Monohydroxyalkyl, C_{2-4} -Polyhydroxyalkyl oder C_{1-4} -Aminoalkyl, wobei die Aminogruppe substituiert sein kann,
 R_{18} und R_{19} , die identisch oder voneinander verschieden sind, Wasserstoff oder Halogen oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe,
 Y eine Gruppe, die unter den folgenden Gruppen ausgewählt ist:
 $-(CH_2)_n$; $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m$; $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m$ und



5

worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 und m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bisphenylalkylendiamine der Formel (IV) ausgewählt sind unter:

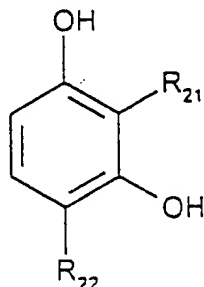
10

N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropanol, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethyldiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(4-methylaminophenyl)-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-(ethyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethyldiamin und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure.

15

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die m-Diphenole unter den Verbindungen der folgenden Formel (V) und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt ist:

20



25

(V)

30

worin bedeuten:

35

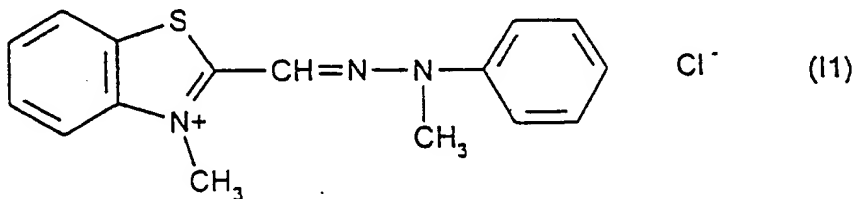
- R₂₁ und R₂₂, die identisch oder voneinander verschieden sind, ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe oder ein Halogenatom, das unter Chlor, Brom oder Fluor ausgewählt ist.

40

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die m-Diphenole der Formel (V) ausgewählt sind unter: 1,3-Dihydroxybenzol, 2-Methyl-1,3-dihydroxybenzol, 4-Chlor-1,3-dihydroxybenzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxybenzol und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure.

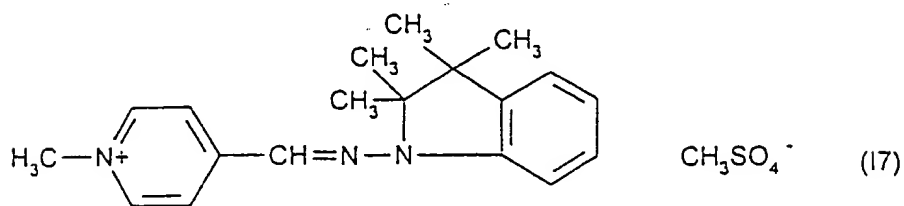
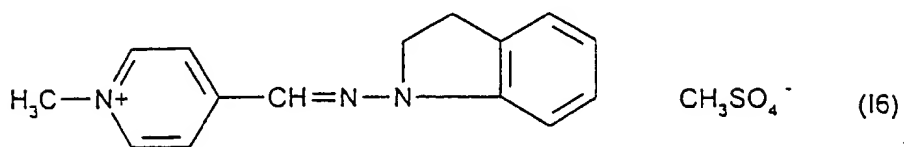
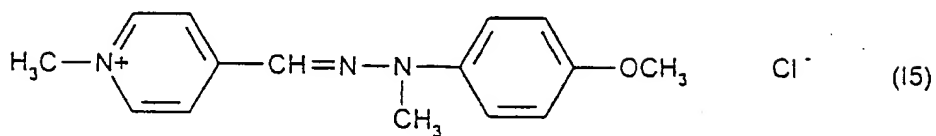
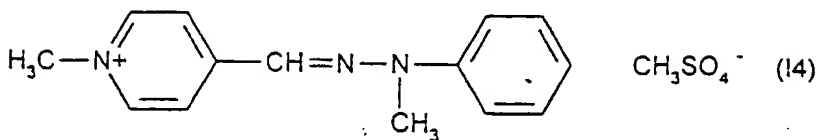
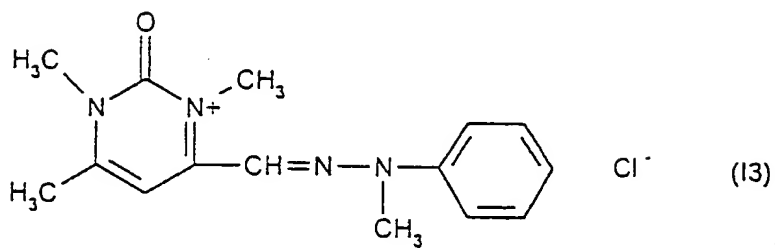
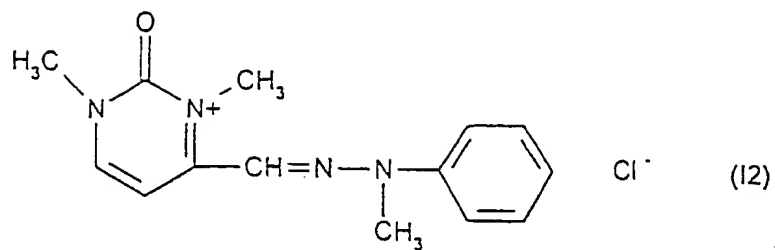
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Direktfarbstoffe der Formel (I) unter den Verbindungen ausgewählt sind, die den folgenden Strukturen (I1) bis (I18) entsprechen:

45

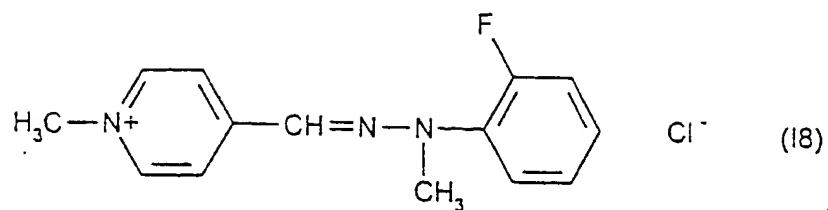


50

55

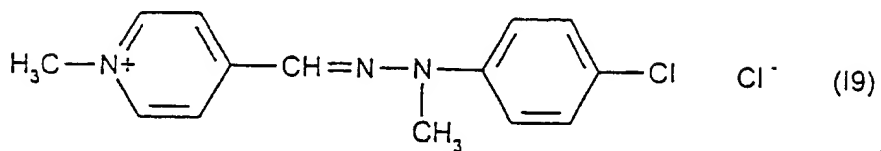


5



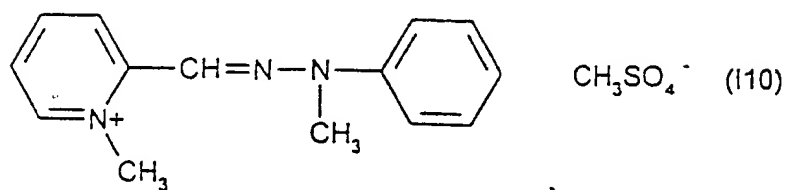
10

15



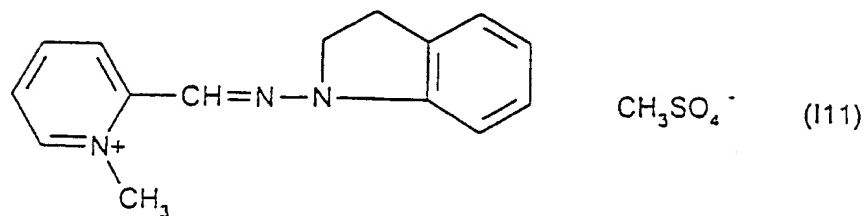
20

25



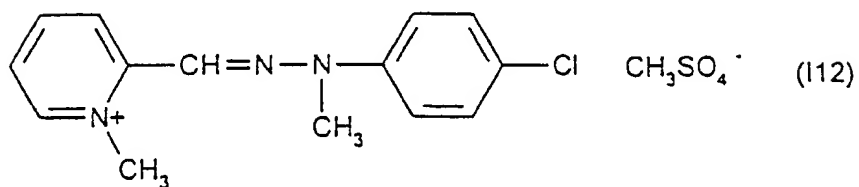
30

35

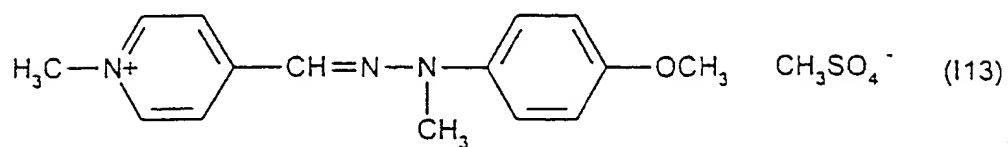


40

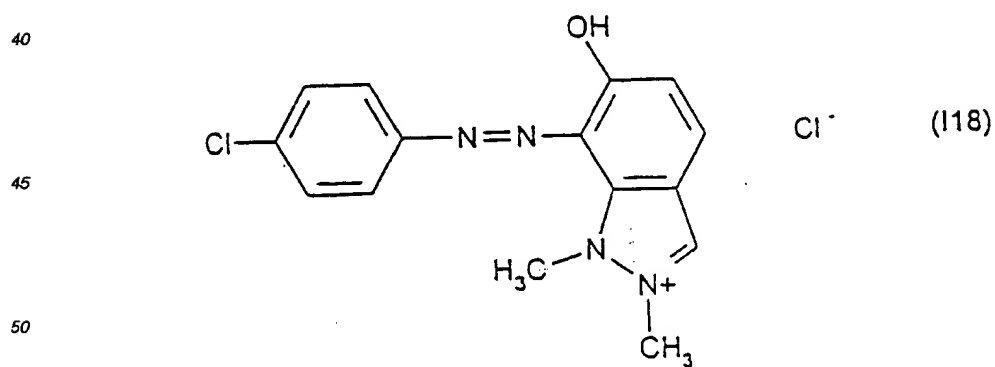
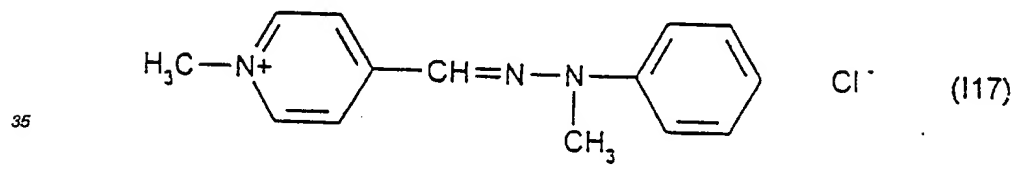
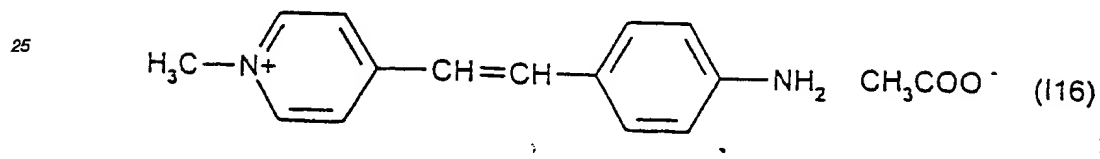
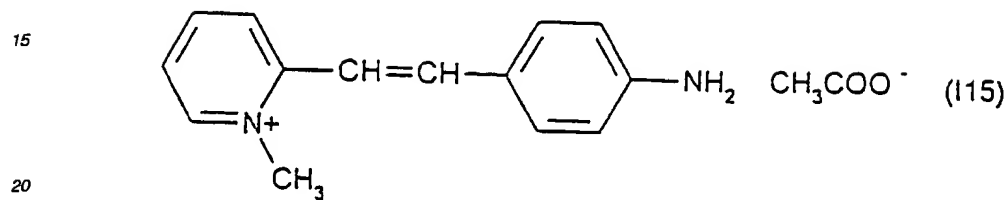
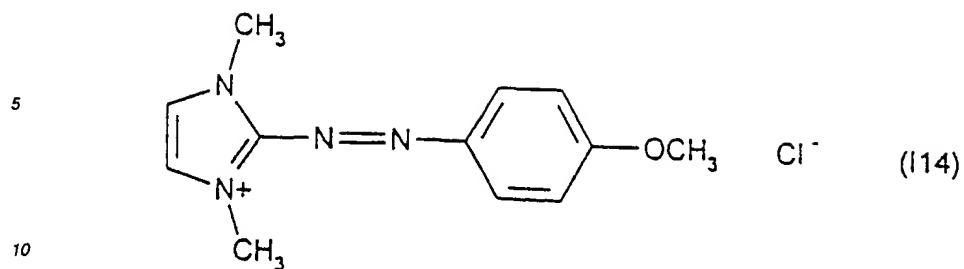
45



50

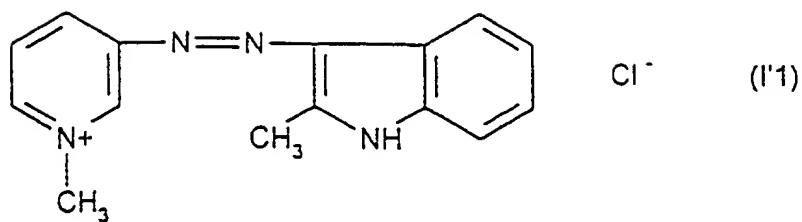


55



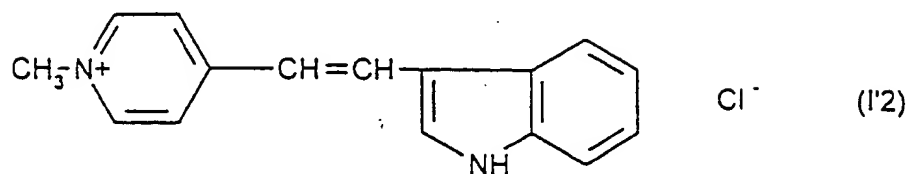
- 55
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Direktfarbstoffe der Formel (I') unter den Verbindungen ausgewählt sind, die den folgenden Strukturen (I'1) bis (I'3) entsprechen:

5



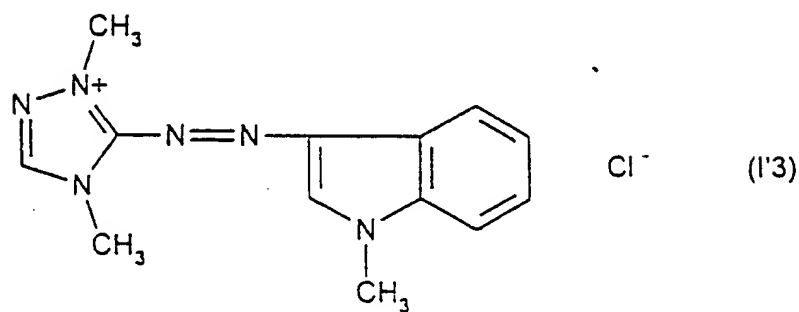
10

15



20

25



30

35

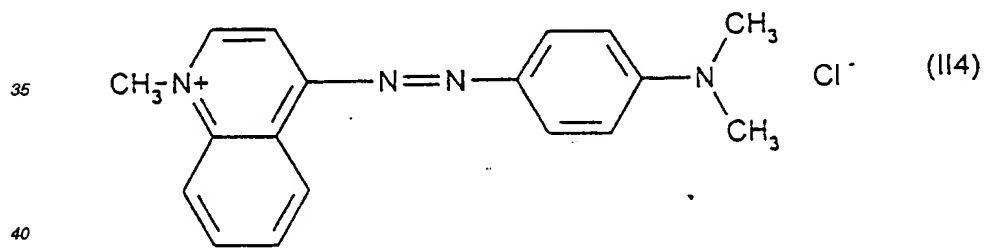
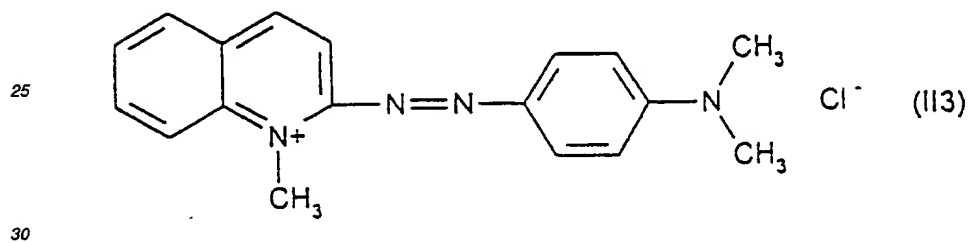
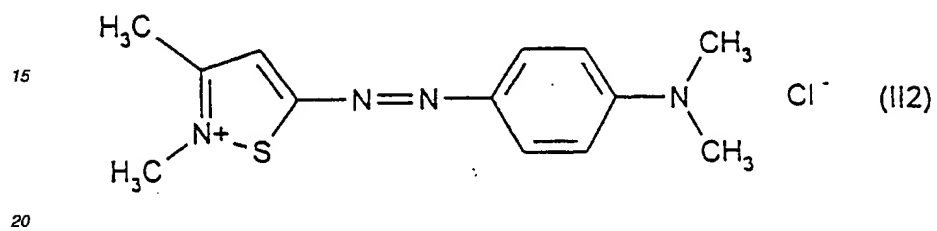
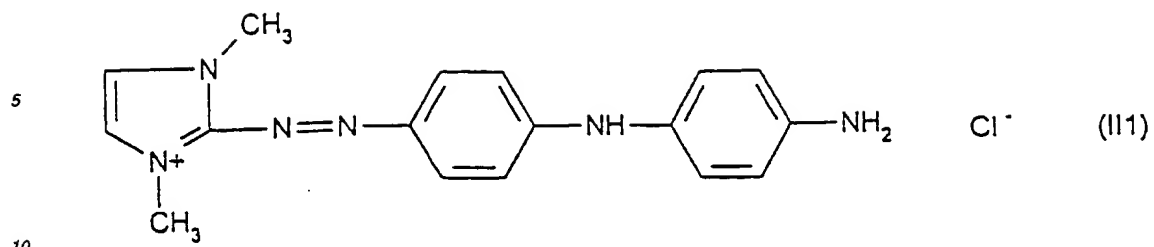
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Direktfarbstoffe der Formel (II) unter den Verbindungen ausgewählt sind, die den folgenden Strukturen (II1) bis (II26) entsprechen:

40

45

50

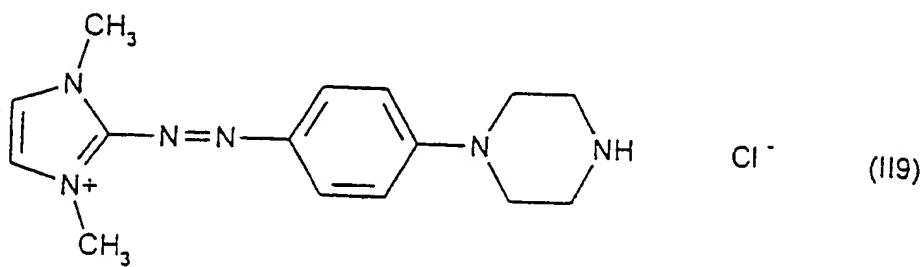
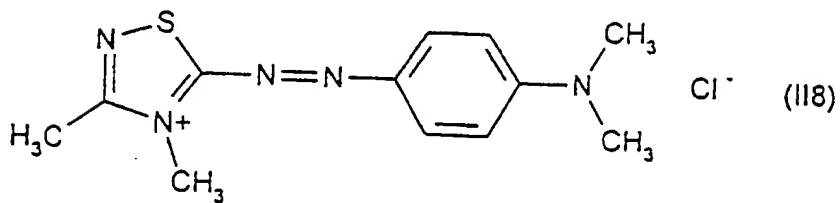
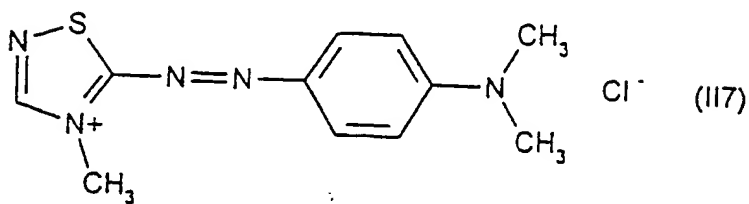
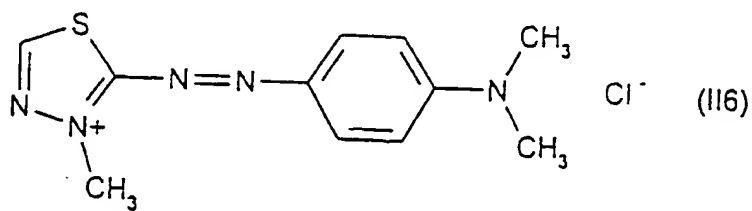
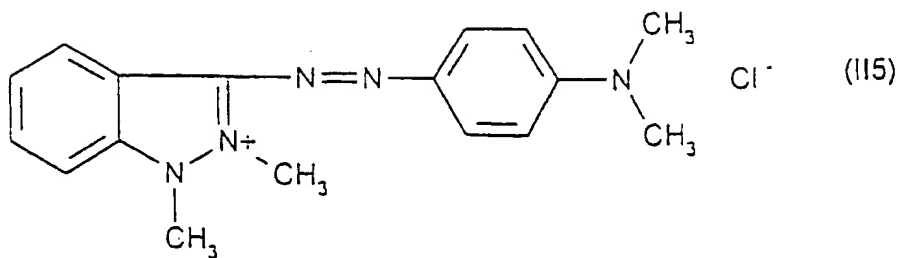
55

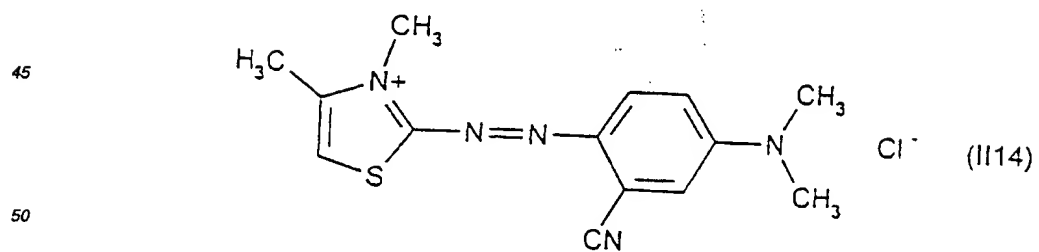
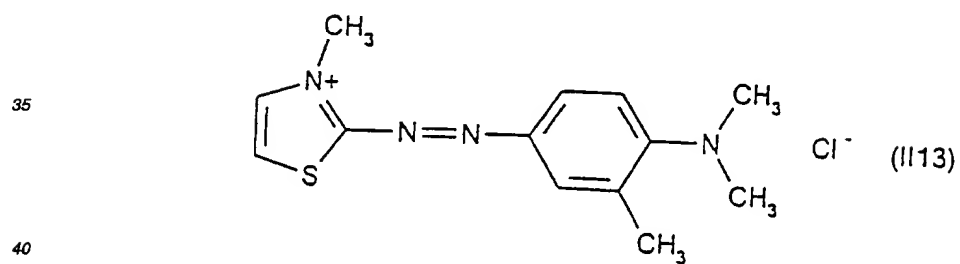
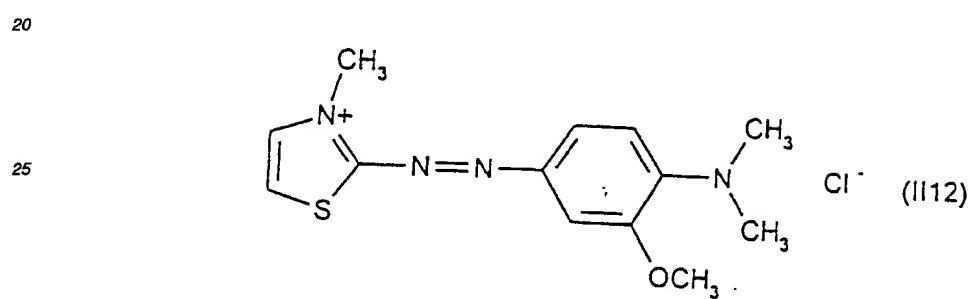
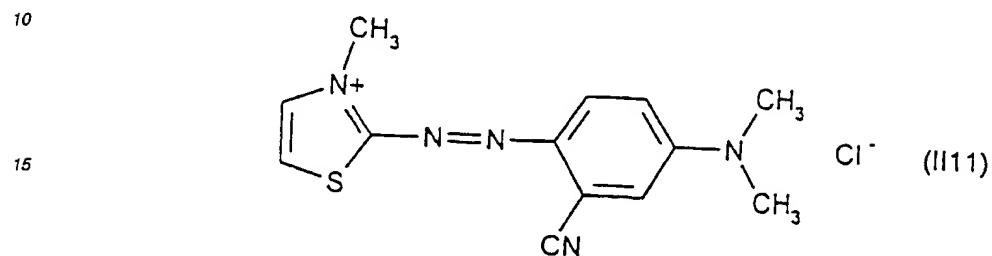
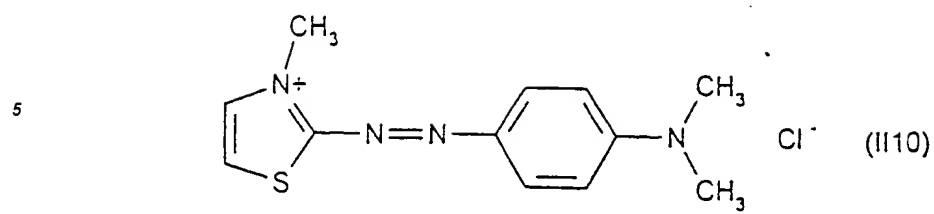


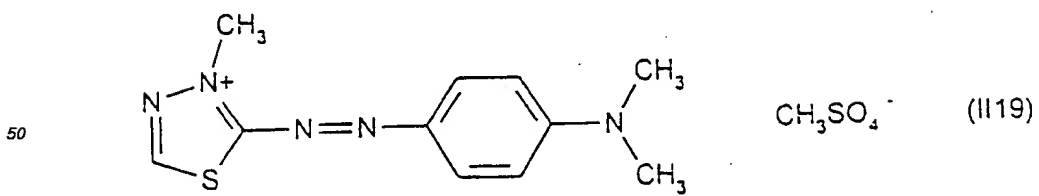
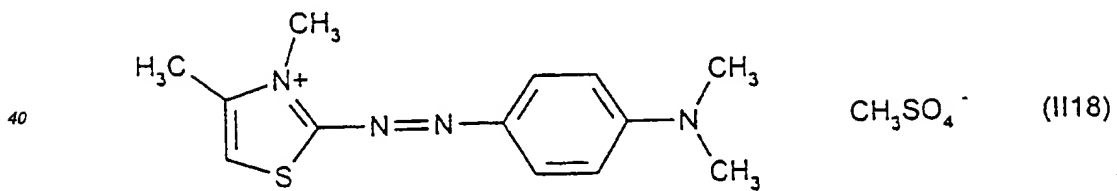
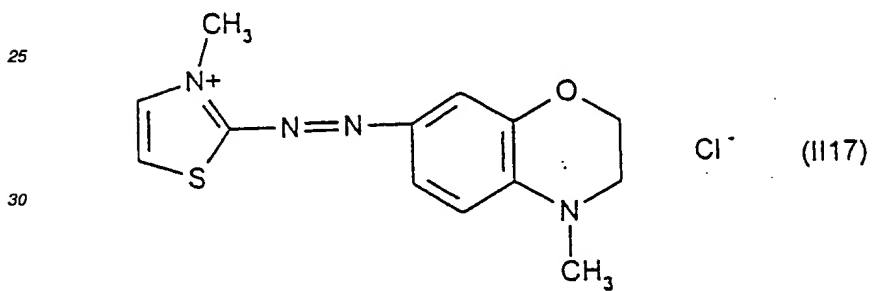
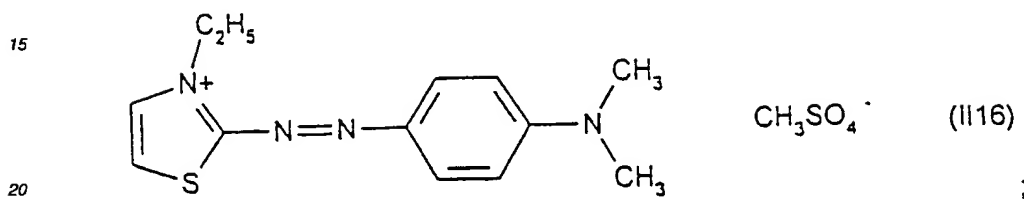
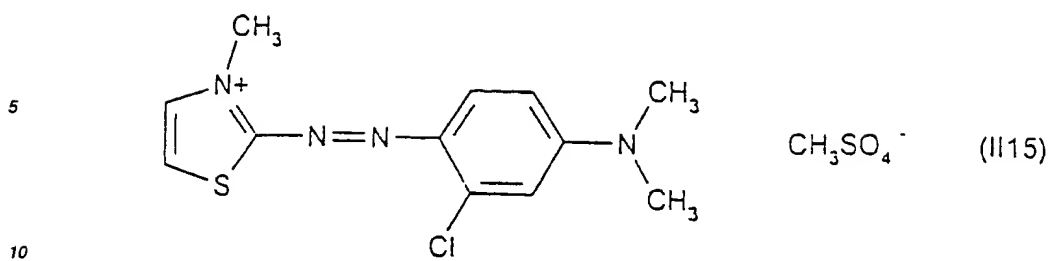
45

50

55

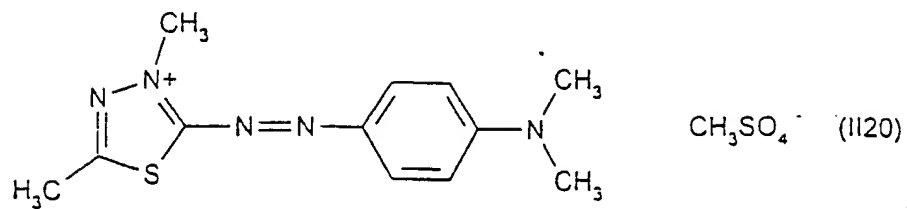






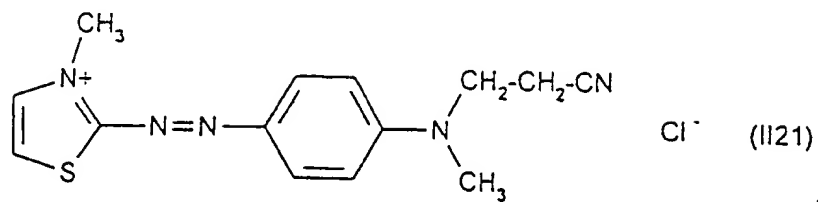
55

5



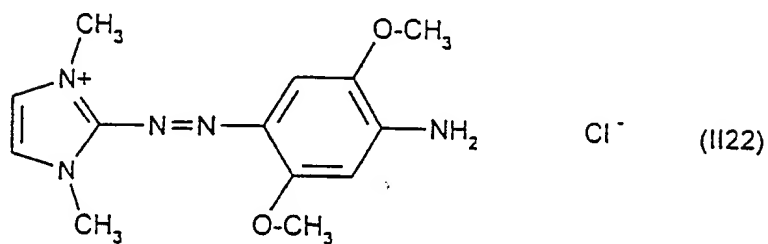
10

15



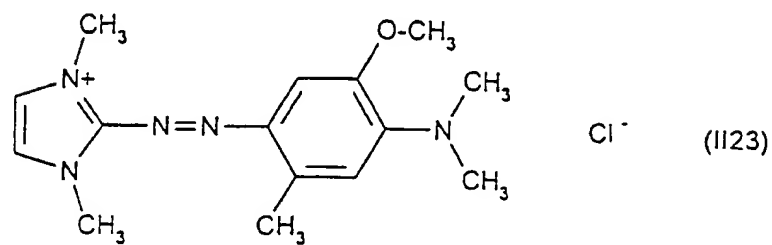
20

25



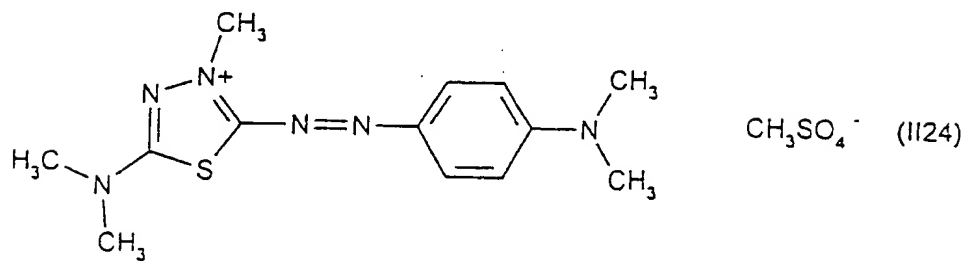
30

35



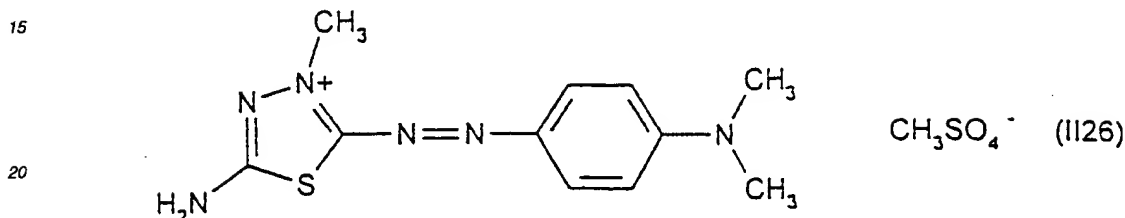
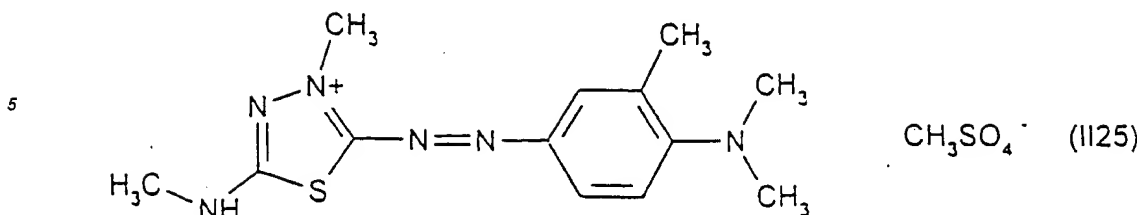
40

45



50

55



25

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Additionssalze mit einer Säure unter den Hydrochloriden, Carbonaten, Hydrobromiden, Sulfaten und Tartraten ausgewählt sind.
- 30 12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel unter Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Alkalimetallbromaten und Salzen von Persäuren, wie Perboraten und Persulfaten, ausgewählt ist.
- 35 13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Direktfarbstoff oder die kationischen Direktfarbstoffe der Formeln (I) und/oder (I') und/oder (II) 0,001 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Färbemittelzusammensetzung ausmachen.
- 40 14. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das p-Phenylendiamin oder die p-Phenylendiamine der Formel (III) und/oder das Bisphenylalkylendiamin oder die Bisphenylalkylendiamine der Formel (IV) 0,0001 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Färbemittelzusammensetzung ausmachen.
- 45 15. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das m-Diphenol oder die m-Diphenole der Formel (V) 0,0001 bis 5 Gew.-% des Gesamtgewichts der gebrauchsfertigen Färbemittelzusammensetzung ausmachen.
16. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 12 aufweist.
- 50 17. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Färben geeignete Medium aus Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel besteht.
- 55 18. Verfahren zum Färben von Keratinfasern und insbesondere von menschlichen Keratinfasern, wie dem Haar, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Fasern mindestens eine Färbemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 aufgetragen wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es einen vorbereitenden Schritt umfaßt, der darin

besteht, getrennt voneinander einerseits eine Zusammensetzung (A), die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens eine Oxidationsbase, die unter den p-Phenylendiaminen, Bisphenylalkylendiaminen und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt ist, mindestens einen Kuppler, der unter den m-Diphenolen und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt ist, und mindestens einen kationischen Direktfarbstoff enthält, der unter den in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formeln (I), (I') und (II) ausgewählt ist, und andererseits eine Zusammensetzung (B) aufzubewahren, die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens ein Oxidationsmittel enthält, und diese bei der Anwendung zu vermischen, bevor das Gemisch auf die Keratinfasern aufgetragen wird.

20. Verfahren zum Färben nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es einen vorbereitenden Schritt umfaßt, der darin besteht, einerseits eine Zusammensetzung (A), die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens eine Oxidationsbase, die unter den p-Phenylendiaminen, Bisphenylalkylendiaminen und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt ist, und mindestens einen Kuppler enthält, der unter den m-Diphenolen und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt ist, und andererseits eine Zusammensetzung (A'), die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens einen kationischen Direktfarbstoff enthält, der unter den in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formeln (I), (I') und (II) ausgewählt ist, und schließlich eine Zusammensetzung (B) getrennt voneinander aufzubewahren, die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens ein Oxidationsmittel enthält, und diese bei der Anwendung zu vermischen, bevor das Gemisch auf die Keratinfasern aufgebracht wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung (A) in Pulverform vorliegt.
22. Vorrichtung mit mehreren Abteilungen oder "Kit" zum Färben, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Abteilung die in Anspruch 19 definierte Zusammensetzung (A) und eine zweite Abteilung die oxidierende Zusammensetzung (B) enthält.
23. Vorrichtung mit mehreren Abteilungen oder "Kit" zum Färben, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Abteilung eine in Anspruch 20 definierte Zusammensetzung (A), eine zweite Abteilung eine in Anspruch 20 oder 21 definierte Zusammensetzung (A') und eine dritte Abteilung eine oxidierende Zusammensetzung (B) enthält.